

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ M'HAMED

BOUGARA -BOUMERDES



FACULTE DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
DEPARTEMENT : TECHNOLOGIE ALIMENTAIRE

Mémoire présenté
En vue de l'obtention du diplôme de **Magister**
Option : Technologie Alimentaire

**VALORISATION
DES DECHETS AGRO-ALIMENTAIRES
CAS DES GRIGNONS D'OLIVES**

Soutenu par : **M^{me} BELKEBIR ZOHRA** LE : 22 / 05 / 2007.

Devant le jury composé de :

Mr DJELALI. Nacer Eddine

M^{me} BELHANECHÉ.BBENSAMRA. Nadia

Mr BENAMARA. Salem

M^{me} BELAKROUF. Amina

Mr BENRACHEDI. Khaled

Professeur (UMBB)

Professeur (ENP) EL-Harrach

Maître de conférence (UMBB)

Maître de conférence (UMBB)

Maître de conférence (UMBB)

Président.

Examineur.

Examineur.

Examineur.

Rapporteur.

Résumé

La présente étude porte sur la valorisation d'un déchet agro-alimentaire « le grignon d'olive » dans le domaine du traitement des effluents liquides, sachant qu'il est produit en centaines de milliers de tonnes chaque année.

Le grignon est d'abord transformé en charbon actif par carbonisation puis activé chimiquement (ZnCl_2 , H_3PO_4) en vue d'améliorer ses capacités adsorptives.

Pour une meilleure orientation de ses utilisations, la caractérisation de celui-ci s'est avérée primordiale. Ainsi toute une gamme d'essais physico-chimiques a été effectuée, dont la surface spécifique, la granulométrie, la porosité, la diffraction X, la fluorescence X, l'analyse élémentaire et la spectroscopie IRTF. En dernier, une série d'essais d'adsorption sur des substances en solution synthétique de diverses dimensions et de différentes natures chimiques (phénol, iode, bleu de méthylène) a été réalisée.

En vue de tester les performances de notre charbon nous nous sommes intéressés au chrome, polluant dangereux (métal lourd) rejeté en importante quantité au niveau de la tannerie de Réghaïa (Alger).

Les résultats expérimentaux montrent que le charbon actif (CAGV) présente un intéressant pouvoir adsorbant qui l'habilite à être aussi performant que les charbons commerciaux et le prédispose à la dépollution des effluents liquides industriels.

Mots clés : Valorisation, grignons d'olive, charbon actif, caractérisation, adsorption, tannage au chrome.

Abstract

The goal of the present study is the valorisation of farm food industry wastes (olive wastes) on the treatment of liquid effluents, whereas hundred thousand's tonnes are produced every year.

The olive waste is transformed first to an activated carbon by carbonisation, and then chemically activated (ZnCl_2 , H_3PO_4) to ameliorate its adsorptive capacities.

For a best orientation of it utilisations, the characterisation was necessary, a series of physico-chemical experiments has been made, of whom specific surface, granulometry, porosity, liaison type, oxide composition, elements analyse...etc. at least, the adsorption of different substances with different dimensions (phenol, iodine, methylene blue) in synthetic solutions, has been carried out.

To test the performances of our activated carbon, we interest about chromium, which is a dangerous pollutant rejected in important quantities by Réghaïa's tannery (Algiers).

The experimental results have shown that the activated carbon prepared from olive wastes (CAGV) present an interesting adsorption power making it as performant as some commercial activated carbons and predispose it to the depollution of the liquid industry effluents.

Key words: valorisation, olive wastes, activated carbon, characterisation, adsorption, chromium tanning.

ملخص

يتمثل مضمون هذه الأطروحة في إعادة الاعتبار لإحدى نفايات الصناعات الغذائية المتمثلة في "نواة الزيتون" و هذا باستعمالها في مجال معالجة المياه علما أن هذه الأخيرة منتجة بكميات معتبرة سنويا في بلادنا.

في البداية تحول نواة الزيتون إلى فحم منشط بعدما تم حرقها و معالجتها كيميائيا بغية تحسين قدراته الإمتزازية. من أجل توجيهه أحسن لاستعمالات هذا الفحم, وجب علينا إجراء سلسلة من التجارب الفيزيو-كيميائية لإظهار خصائصه.

تم استعمال هذا الفحم كمتز من خلال سلسلة تجارب أخرى على مواد ذات أحجام و طبيعة كيميائية مختلفة {الفيول, اليود و أزرق الميثيلان} و في الأخير تطرقنا إلى مدى فعاليته في امتزاز الكروم, هذا الملوث السام المطروح بكميات هائلة في مياه الصرف للمدبغة الجزائرية المتخصصة في تحويل الجلود بالرغاية {الجزائر العاصمة}.

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن هذا الفحم المنشط يتمتع بخصائص امتزازية تخوله إلى مضاهاة الفحم التجارية المنشطة.

المفاتيح

إعادة الاعتبار, نواة الزيتون, فحم منشط, تمييز, الدباغة بالكروم.

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier M^{er} Khaled Benrachedi, Enseignant à l'université de Boumerdes de m'avoir encadré et de m'avoir offert la possibilité de conduire un projet destiné à finaliser ma thèse de Magister.

Ma gratitude va également à M^{er} Benchamma Abd El Kader et à M^{elle} Haderbache Latifa que je ne saurais remercier assez ; ils m'ont à chaque fois poussée et sans eux je n'aurais sans doute pas achevé ce travail, qu'ils trouvent ici un simple témoignage.

Un grand merci à mon amie Chahra qui a enduré beaucoup de mal à m'aider au sein du CRD. A mon neveu Adel, pour sa disponibilité et sa patience.

Merci également à toutes les personnes qui ont pris le temps de me faire partager leurs connaissances et leurs expériences sans lesquelles ce labeur n'aurait pas connu le jour: M^{er} Si Salah, M^{er} Yeddou, M^{er} Chara, M^{er} Nouani, M^{me} Ben Abed, Mustapha, Ilham, Sabrina, Mourad, Hassan, Boualem...

Que l'ensemble de mes professeurs soient remerciés sans oublier mes amis : Chawi, Amrane, Karima, Bahia, Rezki, Fouzia, Kamel, Samira.

Je tiens particulièrement à remercier mon époux Mohamed, ma sœur Malika et mon frère Saïd.

Enfin, mes remerciements vont aux membres de jury pour avoir bien voulu examiner et analyser ce travail.

DEDICACES

A la mémoire de mon frère qui nous a quittés trop tôt,
A mes parents à qui je dois ma réussite,
A l'homme de ma vie ; mon époux,
A mes frères et sœurs
A mes neveux et nièces,
Bien faible témoignage d'affection et d'amour.

ZOHRA

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES OLIVES

PARTIE A : LES OLIVES

1/ DEFINITION	4
2/ HISTORIQUE	4
3/ PROPRIETES NUTRITIONNELLES.....	4
4/ COMPOSITION CHIMIQUE.....	5
5/ LES PRINCIPALES VARIETES D'OLIVIERS D'ALGERIE	5
6/ TONNAGE ET AIRE DE REPARTITION.....	6
7/ APPLICATIONS	9
7.1/ Définition de l'huile d'olive	9
7.2/ Classification des huiles d'olives	10

PARTIE B : LES GRIGNONS D'OLIVES

1/ LES PRINCIPAUX SOUS-PRODUITS D'UNE HUILERIE.....	12
2/ LES GRIGNONS D'OLIVES	14
2.1/ DEFINITION	14
2.2/ CARACTERISTIQUES PHYSIQUES	14
2.3/ CARACTERISTIQUES CHIMIQUES.....	15
3/ CONDITIONS DE CONSERVATION DES GRIGNONS.....	17
4/ FACTEURS AFFECTANT L'UTILISATION DIGESTIVE DES GRIGNONS ..	17
5/ VALEUR ALIMENTAIRE DES GRIGNONS D'OLIVES	18
6/ AMELIORATION DE LA VALEUR ALIMENTAIRE DES GRIGNONS ...	19
6.1/ Traitement à la soude.....	19
6.2/ Ensilage avec des alcalis	20
6.3/ Traitement à l'ammoniac	20
6.4/ Ensilage de grignons tamisés avec des fientes de volaille.....	20
6.5/ Traitement au Na ₂ CO ₃	21
6.6/ Traitement mécanique	21
6.7/ Traitements biologiques	21
7/ PERSPECTIVES D'UTILISATION DES GRIGNONS D'OLIVES	22

8/ CONCLUSION PARTIELLE	23
CHAPITRE II : L'ADSORPTION	
1/ HISTORIQUE	24
2/ DEFINITION.....	24
3/ TYPES D'ADSORPTION	24
3.1/ Adsorption physique.....	24
3.2/ Adsorption chimique	25
4/ TYPES D'ADSORBANTS	25
5/ FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION.....	27
CONCLUSION PARTIELLE	28
6/ ISOTHERMES D'ADSORPTION	28
6.1/ Isotherme de type I	30
6.2/ Isotherme de type II	30
6.3/ Isotherme de type III	30
6.4/ Isotherme de type IV	30
6.5/ Isotherme de type V	31
7/ LES PRINCIPALES EQUATIONS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION .	31
7.1/ Isotherme d'adsorption de LANGMUIR.....	32
7.2/ Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH	33
7.3/ Isotherme d'adsorption de BRUNAUER-EMMET-TELLER (B.E.T).....	34
8/ LA CINETIQUE D'ADSORPTION	35
CHAPITRE III : LE CHARBON ACTIF	
1/ HISTORIQUE	37
2/ DEFINITION.....	37
3/ PRÉPARATION DU CHARBON ACTIF	38
3.1/ Méthode thermique.....	38
3.2/ Méthode chimique	38
4/ CARACTERISTIQUES DU CHABON ACTIVÉ.....	39
4.1/ Caractéristiques physiques.....	39
4.2/ Caractéristiques chimiques	42
5/ LES TYPES DE CHARBON ACTIF.....	43
5.1/ Charbon actif en poudre (CAP)	43
5.2/ Le charbon actif en grains (CAG)	43
6/ UTILISATION DU CHARBON ACTIF	44
7/ RÉGÉNÉRATION DU CHARBON ACTIF.....	44

CHAPITRE IV : GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX LOURDS (LE CHROME)

1/ INTRODUCTION	46
2/ DEFINITION.....	46
3/ LES SOURCES D'EMISSION	47
4/ PRINCIPALES INDUSTRIES DE REJETS DE METAUX LOURDS	48
5/ NORMES ET REGLEMENTATIONS	48
6/ PROCEDÉS DE TRAITEMENT DES EAUX CHARGÉES EN METAUX LOURDS	49
7/ GENERALITES SUR LE CHROME	51
7.1/ Origine et caractéristiques	51
7.2/ Réactivité du cation Cr^{3+}	51
7.3/ Principales utilisations	52
7.4/ Tannage.....	52
7.5/ Impact sur l'environnement	53
7.6/ Conclusion	53

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE V : MATERIEL ET METHODES

1/ MATIERE PREMIERE.....	54
2/ PREPARATION DU CHARBON ACTIF DE GRIGNON D'OLIVE VALORISE (CAGV)	54
2.1/ Préparation de la matière première	55
2.2/ Carbonisation	55
2.3/ Activation chimique	55
2.4/ Lavage	56
2.5/ séchage	56
3/ CARACTERISATION DE CHARBON ACTIF VALORISE (C A G V).....	56
3.1/ Taux d'humidité	56
3.2/ Taux de cendres	56
3.3/ Mesure du pH	57
3.4/ Volume des pores	57
3.5/ Surface spécifique.....	57
3.6/ Granulométrie	57
3.7/ Porosité	58
3.8/ Analyses structurales	59
3.8.1/ Analyse élémentaire.....	59

3.8.2/ Analyse par diffraction X	59
3.8.3/ Analyse par fluorescence X	60
3.8.4/ Analyse structurale par spectroscopie I R T F.....	60
3.9 / Etude des propriétés acido-basiques	60
4/ ETUDE DE LA CAPACITE D' ADSORPTION DU CHARBON ACTIF VALORISE.....	61
4.1- ESSAI D' ADSORPTION DU PHÉNOL	62
4.1.1/ l'indice du phénol	62
4.1.2/ Etude de la cinétique d'adsorption du phénol sur CAGV en fonction des concentrations initiales	63
4.1.3/ Isothermes d'adsorption.....	63
4.2- ESSAIS D' ADSORPTION DE L' IODE.....	63
4.2.1/ Indice d'iode	63
4.2.2/ Etude de la cinétique d'adsorption de l'iode sur le CAGV en fonction des concentrations initiales	64
4.3- ESSAIS D' ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE	64
4.3.1/ Etude de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur CAGV pour différentes concentrations initiales.....	64
4.4- ESSAIS D' ADSORPTION DU CHROME	65
4.4.1/ Etude de la cinétique d'adsorption du chrome sur CAGV en solution synthétique et en solution vraie.....	65
CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION.	
1/ CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF VALORISE (C A G V).....	66
1.1/ Analyses physico-chimiques.....	66
1.2/ Analyses structurales	70
1.2.1/ Analyse élémentaire	70
1.2.2/ Analyse par diffraction X	70
1.2.3/ Analyse par fluorescence X.....	72
1.2.4/ Analyse structurale par spectroscopie IRTF.....	74
1.3/ Etude des propriétés acido-basiques.....	76
2/ ETUDE DE LA CAPACITE D' ADSORPTION DU CHARBON ACTIF VALORISE.....	77

2.1/ ESSAI D' ADSORPTION DU PHÉNOL.....	77
2.1.1/ L'indice du phénol	77
2.1.2/ Etude de la cinétique d'adsorption du phénol sur CAGV en fonction des concentrations initiales.....	77
2.1.3/ Isothermes d'adsorption.....	78
2.2/ ESSAIS D' ADSORPTION DE L'IODE.....	82
2.2.1/ Indice d'iode	82
2.2.2/ Etude de la cinétique d'adsorption de l'iode sur le CAGV en fonction des concentrations initiales.....	82
2.3/ ESSAIS D' ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE.....	83
2.3.1/ Etude de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur CAGV pour différentes concentrations initiales.....	83
2.4/ ESSAIS D' ADSORPTION DU CHROME.....	84
2.4.1/ Etude de la cinétique d'adsorption du chrome sur CAGV en solution synthétique et en solution vraie	84
CONCLUSION GENERALE.....	85
Bibliographie	
Annexes	

Liste des abréviations

FAO : Food Agriculture Organisation.
COI : Conseil Oléicole International.
MS : Matière sèche.
MO : Matière organique.
MAT : Matière azotée totale.
CUDa : Coefficient d'utilisation digestive apparent.
Å : Angström.
BET: BRUNAUER-EMMET-TELLER.
IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.
AWWA: American Water Works Association.
pH : Potentiel hydrogène.
FINAD : Phénol- iode - indol – phénazone - détergent.
FND : Phénol - indol - détergent.
CAP : Charbon actif en poudre.
CAG : Charbon actif en grains.
CAGV : Charbon actif de grignon d'olive valorisé.
Z : Numéro atomique.
CU : Coefficient d'Uniformité.
MEB : Microscope à Balayage Electronique.
CRD : Centre de Recherche et de Développement (SONATRACH) .
UI : Unité d'intégrateur.
C : Concentration.
N : Normalité.
Cr (III) : Chrome trivalent.
Cr (VI): Chrome hexavalent.
ADF: Acid detergent fiber.
NDF : Neutral detergent fiber.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition du fruit de l'olivier.	5
Tableau 2 : Répartition des oliviers par pays.	6
Tableau 3 : Oliviers, olives et huiles en Algérie.	8
Tableau 4 : Caractéristiques des différentes huiles d'olive.	10
Tableau 5 : Compositions chimiques des différents types de grignons.	15
Tableau 6 : Digestibilités "in situ" de silages de grignons tamisés épuisés traités aux alcalis.	20
Tableau 7 : Effets de traitements de grignons partiellement dénoyautés.	21
Tableau 8 : Action des champignons (<i>S. pulverulentum</i>) sur des grignons d'olive.	22
Tableau 9 : Les différents types d'adsorbants.	26
Tableau 10 : Les avantages et les inconvénients du CAP.	43
Tableau 11 : Les avantages et les inconvénients de CAG.	44
Tableau 12 : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde.	47
Tableau 13 : Principales industries de rejets.	48
Tableau 14 : Les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels.	49
Tableau 15 : Méthodes de traitement des principaux métaux lourds.	49
Tableau 16 : Efficacité des méthodes de traitement pour l'élimination des métaux lourds.	50
Tableau 17 : principales caractéristiques physico-chimiques du Chrome.	51
Tableau 18 : Comparaison du CAGV et d'un CA type	66
Tableau 19 : Résultats de l'analyse granulométrique sur CAGV	67
Tableau 20 : Analyse élémentaire du CAGV.	70
Tableau 21 : Résultats de l'analyse par fluorescence X du CAGV.	72
Tableau 22 : Résultats de l'analyse I.R du CAGV	74

Liste des figures

Figure 1 : Répartition de la production d'olives par destination.	6
Figure 2 : Répartition des superficies d'oliviers par wilaya.	7
Figure 3 : Extraction de l'huile d'olive (presse / scourtins).	9
Figure 4 : Différents rendements de sous-produits.	13
Figure 5 : Coupe schématique du fruit de l'olivier.	14
Figure 6 : Structure de la cellulose.	16
Figure 7 : Les différents types d'isothermes d'adsorption de I à V.	29
Figure 8 : Isotherme d'adsorption de LANGMUIR.	32
Figure 9 : Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH.	33
Figure 10 : Isotherme d'adsorption de B.E.T.	35
Figure 11 : Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.	35
Figure 12 : Courbe de granulométrie.	41
Figure 13 : Protocole opératoire d'obtention du CAGV	54
Figure 14 : Dispositif d'activation du CAGV	55
Figure 15 : Appareil BET	57
Figure 16 : Granulomètre laser	58
Figure 17 : Microscope à balayage électronique	58
Figure 18 : Diffractomètre rayons X	59
Figure 19 : Spectrophotomètre infrarouge	60
Figure 20 : Montage de pH mètre	61
Figure 21 : Dispositif d'adsorption	61
Figure 22 : Spectromètre d'absorption atomique	65
Figure 23 : Répartition des grains du CAGV en fonction de leur diamètre.	68
Figure 24 : Photographie au M.E.B du CAGV.	69
Figure 25 : Diffractogramme du CAGV.	71
Figure 26 : spectre du CAGV par fluorescence X.	73
Figure 27 : Spectre I.R du CAGV.	75
Figure 28 : Evolution du pH du CAGV en fonction du temps de contact.	76
Figure 29 : Evolution du % de l'adsorption du phénol sur le CAGV en fonction du temps de contact en fonction des différentes concentrations.	77
Figure 30 : Evolution du % de l'adsorption du phénol sur le CAGV en fonction du temps de contact pour les différentes concentrations en milieu acide.	78
Figure 31 : Isotherme d'adsorption du phénol sur charbon actif.	79
Figure 32 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Phénol sur charbon actif.	79
Figure 33 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Phénol sur charbon actif.	80
Figure 34 : Cinétique d'adsorption de l'iode.	82
Figure 35 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.	83
Figure 36 : Cinétique d'adsorption du chrome.	84

INTRODUCTION

Introduction

Les charbons actifs sont des substances de grand intérêt, leurs propriétés sorptives sont utilisées pour séparer des composés minéraux, organiques ou pour purifier des solutions liquides par extraction de polluants [1,2]. Les applications industrielles sont nombreuses : traitement des eaux, raffinage des sucres [3], récupération des métaux précieux ou pour l'élimination des tensioactifs provenant de diverses utilisations industrielles.

Ce sont donc des adsorbants constitués d'un matériau carboné essentiellement amorphe, doté d'une porosité très développée. Ils sont obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux à base de carbone d'origine végétale, animale ou minérale.

Parmi les matières végétales, le tourteau ou grignon d'olive est une biomasse qui peut constituer un précurseur pour la fabrication du charbon actif [4]. En effet, ce déchet est disponible en Algérie, et produit en centaines de milliers de tonnes par an [5]. De plus, ce sous produit est composé principalement de débris de noyaux du fruit et de pulpe épuisés.

Actuellement, les rejets d'eaux industrielles contenant des quantités relativement importantes de métaux lourds, constituent un problème de plus en plus préoccupant et une menace constante pour l'équilibre des milieux aquatiques.

En effet, en activité normale, une tannerie peut rejeter jusqu'à 4 gr de chrome III. Cependant, la concentration maximale admissible du chrome III dans une eau est de l'ordre de 3 mg/l [6].

De ce fait, il est important de mettre l'accent sur la nécessité de mise en œuvre des traitements adéquats pour réduire ce type de pollution. En général, l'élimination de cette dernière nécessite le recours au traitement par adsorption sur charbon actif. En effet, son emploi sous forme granulaire élimine une gamme très vaste de polluants. De plus, l'adsorption offre une plus grande sécurité ce qui, indépendamment des raisons économiques, en a fait la technologie privilégiée pour le traitement des eaux contaminées [7].

Son utilisation systématique n'est devenue possible qu'après les années 50 et ce pour deux raisons essentielles [8].

- La création d'une technologie performante d'activation du charbon.
- L'abaissement du coût de traitement de l'eau par réutilisation du charbon après régénération.

Ainsi, l'objectif de nos travaux est la valorisation d'un déchet agro-alimentaire qui est le grignon d'olive dans le domaine du traitement des effluents liquides. Ce déchet est produit chaque jour en énormes quantités dans plusieurs pays et rejeté dans la nature, il s'inscrit, en fait, parmi les ressources végétales laissées pour compte et encore mal exploitées.

Le grignon d'olive possède toutes les caractéristiques propices pour qu'il devienne, en subissant au préalable des traitements chimiques et thermiques, un matériau adsorbant utilisable dans divers domaines en raison de sa structure physique, de sa richesse en constituants carbonés et des propriétés tant polaires qu'apolaires des molécules qui le composent [9].

Les essais réalisés nous ont permis de constater que le matériau activé bénéficie d'un très important pouvoir adsorbant vis à vis des composés colorés. C'est pourquoi nous avons envisagé de tester ce matériau dans le domaine de l'épuration des effluents liquides de certains polluants dangereux tels que les métaux lourds.

Dans une première étape, le déchet subit différents traitements physico-chimiques afin d'être transformé en un matériau capable d'adsorber les impuretés. Puis, pour une meilleure orientation de nos travaux, nous avons caractérisé le charbon activé issu du grignon d'olive en effectuant toute une série d'essais physico-chimiques tels que : humidité, cendres, pH, surface spécifique, granulométrie, porosité, analyse élémentaire, types de liaisons, composition en oxydes....

En dernier, nous avons effectué une série d'essais d'adsorption pour déterminer ses capacités adsorptives, en particulier sur des substances organiques de faible dimension (le phénol), de moyenne dimension (l' iode), sur un colorant (le bleu de méthylène), de même que sur le chrome, le principal métal lourd utilisé en tannerie.



CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES OLIVES

PARTIE A

LES OLIVES

1/ DEFINITION :

L'olive est le fruit de l'olivier. L'olivier est un arbre au tronc tortueux et noueux qui s'adapte aux sols pentus et caillouteux. Il produit tous les 2 ans dès l'âge de 4 ans. Il peut atteindre 10 mètres de hauteur et devenir plusieurs fois centenaire [10].

La récolte des olives débute fin septembre pour les variétés précoces et se prolonge jusqu'à fin février pour les variétés tardives. Il y a au moins 3 techniques de cueillette : les cueillir à la main, gauler l'olivier pour faire tomber les olives dans les filets tendus au-dessus du sol ou bien ramasser les fruits tombés à terre [10].

Il existe de nombreuses variétés : Olives noires et vertes ne sont pas nécessairement de variétés différentes mais correspondent à différents stades de maturité du fruit. L'olive, verte au départ devient violette puis noire à sa maturité. Plus elle est mûre plus elle est gorgée d'huile.

2/ HISTORIQUE :

L'olivier a toujours été cité comme arbre sacré dans la plupart des religions, de l'antiquité à nos jours. Le coran parle de "cet arbre sacré qui sort de Mont Sinea" notamment par les sourates 23 (les croyants) et 24 (la lumière). Les grecs n'en confient la culture qu'aux vierges et aux hommes purs. Les chrétiens utilisent l'huile pour l'onction sainte ou "Saint Chrême". Verser de l'huile d'olive sur la tête d'un prêtre ou d'un roi constituait un symbole de consécration divine[11].

La culture de l'olivier est donc très ancienne. Son histoire se confond avec celle du bassin méditerranéen et les premières traces d'oliviers remontent à 6000 avant J.-C. en Palestine, en Syrie et en Phénicie [12].

Cette culture a connu ensuite un fort développement en Grèce puis une extension dans tout le bassin méditerranéen grâce aux Romains qui développèrent la culture de l'olivier et le commerce de l'huile [11].

Bien que son aire de répartition ne cesse de s'élargir, l'olivier reste cependant une culture méditerranéenne par excellence et l'olive est aujourd'hui l'un des symboles de la diète méditerranéenne.

3/ PROPRIETES NUTRITIONNELLES :

L'olive présente une très forte teneur en calcium et en vitamine A. Par contre, l'huile d'olive est un stimulant hépatique, elle est conseillée pour les digestions difficiles [13].

4/ COMPOSITION CHIMIQUE :

La composition chimique de l'olive est fonction de plusieurs paramètres tels que : la variété, le climat et les conditions culturales.

D'après BALAT SOURAS [14] les différents constituants de la pulpe d'olive sont les suivants :

- Eau
- Matières grasses
- Sucres simples
- Polysaccharides
- Protéines
- Acides organiques
- Tannins
- Oleuropéines
- Substances colorantes
- Matières minérales

Le tableau ci dessous montre la composition du fruit en fonction des parties anatomiques [15].

Tableau 1 : Composition du fruit de l'olivier [15]

constitutions partie anatomique	Eau (%)	Lipides (%)	Protides (%)	Glucides (%)	Cendres (%)
Pulpe (épicarpe + Mésocarpe)	24,2	56,40	6,8	9,9	2,66
Coque du noyau (endocarpe)	4,2	5,25	15,6	70,3	4,16
Amande	6,2	12,26	13,8	65,6	2,16

Les vitamines A, B1, B2, PP et E sont synthétisées durant la période de maturation du fruit.

5/ LES PRINCIPALES VARIETES D'OLIVIERS D'ALGERIE :

Il est très difficile de déterminer les espèces variétales avec précision, du fait de l'existence de sous – espèces.

Les travaux de CHAUX cités par TALANTIKITE [55] décrivent les principales variétés cultivées en Algérie. On en distingue deux grandes variétés :

- ❖ Les variétés d'oliviers à huile: CHAMLAL, AZERADJ, LIMELI, BOUCHOUK.
- ❖ Les variétés à table : SIGOISE et autres variétés introduites.

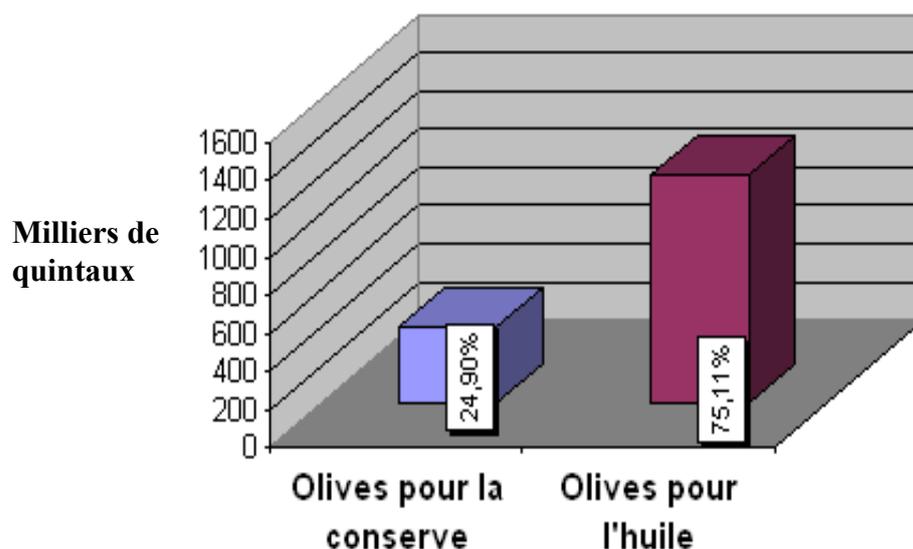


Figure 1 : Répartition de la production d'olives par destination [16]

6/ TONNAGE ET AIRE DE REPARTITION :

Les chiffres avancés par la F.A.O. et le C.O.I. [11] montrent une intensification de la culture de l'olivier. La répartition par pays, à titre comparatif, est donnée dans le tableau 2 :

Tableau 2 : Répartition des oliviers par pays [17]

Pays	Arbres (X 10 ³)	(%)	Surface (ha) (X 10 ³)	(%)	Densité (arbres/ha)
Algérie	15,818	2	197	2,2	80
Espagne	207,726	26,6	2,145	26,9	86
France	5,766	-	42	-	137
Maroc	28,000	3,6	250	2,7	112
Tunisie	52,936	6,8	1,363	15,1	39
Etats-Unis	4,500	-	44	-	102
Argentine	8,270	1	84	0,9	92
Syrie	19,315	2,5	146	1,6	132
Grèce	95,936	12,3	504	5,6	190

On observe des variations extrêmes de densité allant de 17 à 400 arbres à l'hectare, avec une densité moyenne à l'échelle mondiale de plus de 87 arbres à l'hectare. C'est ainsi que nous avons :

- Algérie : 40 à 70 arbres /ha (Kabylie)
- Algérie : 100 à 120 arbres /ha (Sig)
- Tunisie : 17 arbres /ha (Sfax)
- Espagne : 100 à 120 arbres /ha (Jaen)

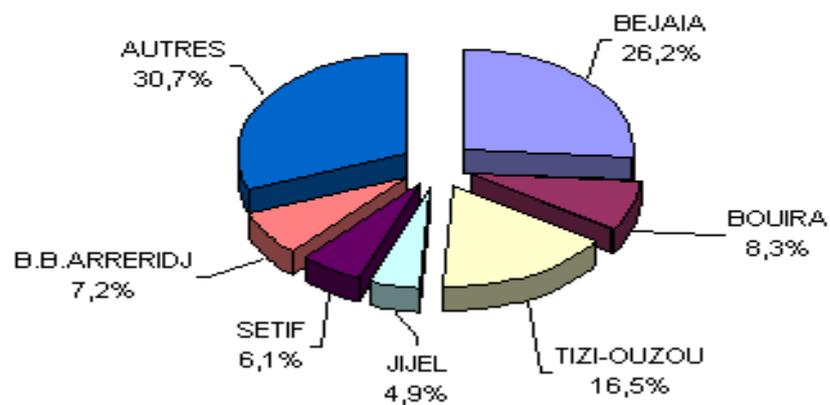


Figure 2 : Répartition des superficies d'oliviers par wilaya [16]

Tableau 3 : Nombre d'oliviers en Algérie (2003) [16]

WILAYA	Superficie Occupée (ha)	Oliviers en masse (Nbre)	Oliviers Isolés (Nbre)	TOTAL Oliviers (Nbre)
1 ADRAR	0	0	0	0
2 CHLEF	1080	98220	25190	123410
3 LAGHOUAT	69	6200	7170	13370
4 O.E.BOUAGHI	36	5920	150	6070
5 BATNA	1246	115000	32520	147520
6 BEJAIA	49977	3769110	385760	4154870
7 BISKRA	262	52300	20110	72410
8 BECHAR	5	720	1000	1720
9 BLIDA	1250	134750	40030	174780
10 BOUIRA	15725	990190	342460	1332650
11 TAMANRASSET	0	0	0	0
12 TEBESSA	1004	100400	1900	102300
13 TLEMCEN	3360	339000	220800	559800
14 TIARET	653	78000	9530	87530
15 TIZI-OUZOU	31531	2935560	146000	3081560
16 ALGER	8	750	220	970
17 DJELFA	188	39710	2440	42150
18 JJEL	9390	686490	202670	889160
19 SETIF	11668	884550	326770	1211320
20 SAIDA	2080	202100	5900	208000
21 SKIKDA	4990	363000	380600	743600
22 S.B.ABBES	2707	265880	94300	360180
23 ANNABA	292	30920	15870	46790
24 GUELMA	6077	517400	142000	659400
25 CONSTANTINE	180	21280	3220	24500
26 MEDEA	939	93900	43530	137430
27 MOSTAGANEM	2709	325080	108400	433480
28 M'SILA	500	106450	5550	112000
29 MASCARA	8540	879300	84300	963600
30 OUARGLA	0	0	0	0
31 ORAN	1614	166700	55710	222410
32 EL-BAYADH	30	3900	0	3900
33 ILLIZI	3	240	300	540
34 B.B.ARRERIDJ	13673	785700	76180	861880
35 BOUMERDES	5812	483830	52000	535830
36 EL-TAREF	1271	100000	25000	125000
37 TINDOUF	4	400	0	400
38 TISSEMSILT	204	20400	3800	24200
39 EL-OUED	53	6920	3410	10330
40 KHENCHELA	256	32010	1500	33510
41 SOUK-AHRAS	1055	84800	7690	92490
42 TIPAZA	615	63420	30330	93750
43 MILA	3283	221890	119520	341410
44 AIN-DEFLA	1286	128600	68180	196780
45 NAAMA	0	0	0	0
46 A.TEMOUCHENT	1195	119500	207200	326700
47 GHARDAIA	0	0	44140	44140
48 GHELIZANE	3730	373000	31750	404750
TOTAL ALGERIE	190550	15633490	3375100	19008590

7/ APPLICATIONS :

Outre leur utilisation comme olives fraîches ou cuisinées (pimentées par exemple), comme tapenade (spécialité de la région de Marseille), les olives sont principalement utilisées pour la fabrication d'huile d'olive [18].

7.1/ Définition de l'huile d'olive :

L'huile d'olive, est extraite de la pulpe et de l'amande du noyau. Pour obtenir ce précieux élément de la cuisine provençale, 4 opérations mécaniques sont nécessaires :

Tout d'abord, les olives sont, à l'aide d'une meule, réduites en pâte. Cette dernière est placée dans des scourtins puis pressée à l'aide d'une presse à vis. Après quelques jours de décantation, l'huile de surface est séparée des margines. L'huile obtenue est appelée huile vierge ou de première pression. Il existe néanmoins l'huile de seconde pression issue du résidu du premier pressage.



Figure 3 : Extraction de l'huile d'olive (presse / scourtins) [19]

7.2/ Classification des huiles d'olives :

Comme il y a un grand nombre de variétés d'olives, il existe, donc, plusieurs types d'huiles d'olive. Autrement dit : il n'y a pas une huile d'olive, mais des huiles d'olives.

- **L'huile d'olive vierge** est obtenue à partir du fruit de l'olivier par des procédés mécaniques ou d'autres procédés physiques dont les conditions thermiques, notamment, n'entraînent pas l'altération de l'huile. Cette huile est propre à la consommation à l'état naturel.

- **L'huile d'olive raffinée** est obtenue à partir de l'huile d'olive vierge, que l'acidité rend impropre à la consommation telle quelle.

Le tableau suivant illustre les différentes caractéristiques des types d'huiles existantes :

Tableau 4 : Caractéristiques des différentes huiles d'olive [18].

Types d'huiles	Caractéristiques
Huile d'olive vierge extra	- Acidité libre maximale 1 g pour 100g ; note de dégustation $\geq 6,5$
Huile d'olive vierge	- Acidité libre maximale 2 g pour 100g ; note de dégustation $\geq 5,5$
Huile d'olive vierge courante	- Acidité libre maximale 3,3 g pour 100g ; note de dégustation $\geq 3,5$
Huile d'olive vierge lampante	- Acidité libre $> 3,3$ g pour 100g ; note de dégustation $< 3,5$
Huile d'olive raffinée	- Acidité libre $\leq 0,5$ g pour 100g, obtenue par raffinage d'huiles d'olives vierges
Huile d'olive	- Acidité libre $\leq 1,5$ g pour 100g ; obtenue par coupage d'huile d'olives raffinée et vierge

PARTIE B

LES GRIGNONS D'OLIVES

1/ LES PRINCIPAUX SOUS-PRODUITS D'UNE HUILERIE :

Il est important de définir les différents sous-produits d'une huilerie car il existe une certaine confusion dans les publications qui ne permet pas toujours d'identifier clairement de quel sous-produit il s'agit. L'on distingue alors :

a- Le grignon brut :

C'est le résidu de la première extraction de l'huile par pression de l'olive entière. Ses teneurs relativement élevées en eau (24 %) et en huile (9 %) favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'air libre [20].

b- Le grignon épuisé :

C'est le résidu obtenu après déshuilage du grignon brut par solvant, l'hexane généralement.

c- Le grignon partiellement dénoyauté :

Il résulte de la séparation partielle des débris de noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation.

- il est dit "gras" si son huile n'est pas extraite par solvant.
- il est dit "dégraissé ou épuisé" si son huile est extraite par solvant.

d- La pulpe d'olive :

C'est la pâte obtenue lorsque le noyau a été séparé de la pulpe, préalablement à l'extraction de l'huile. Elle est riche en eau (60 %) et de conservation très difficile.

e- Les margines :

Elles sont les effluents liquides des huileries obtenues lors de divers processus d'extraction d'huile d'olive, qui sont séparées de l'huile par centrifugation ou sédimentation après le pressage. Dans le bassin méditerranéen la production annuelle dépasse les 30 millions de m³.

f- Les feuilles collectées et brindilles :

Ce ne sont pas les résidus de la taille, mais des feuilles recueillies après le lavage et le nettoyage des olives à l'entrée de l'huilerie. Leur quantité est estimée à environ 5 à 6 kg de matière sèche par arbre et par an [20].

L'estimation des quantités de ces sous-produits peut varier selon le procédé de fabrication. En adoptant la valeur moyenne de 35 % pour le pourcentage de grignons bruts, par rapport aux olives traitées, on peut estimer la production mondiale de grignons bruts à environ 2 900 000 tonnes [17].

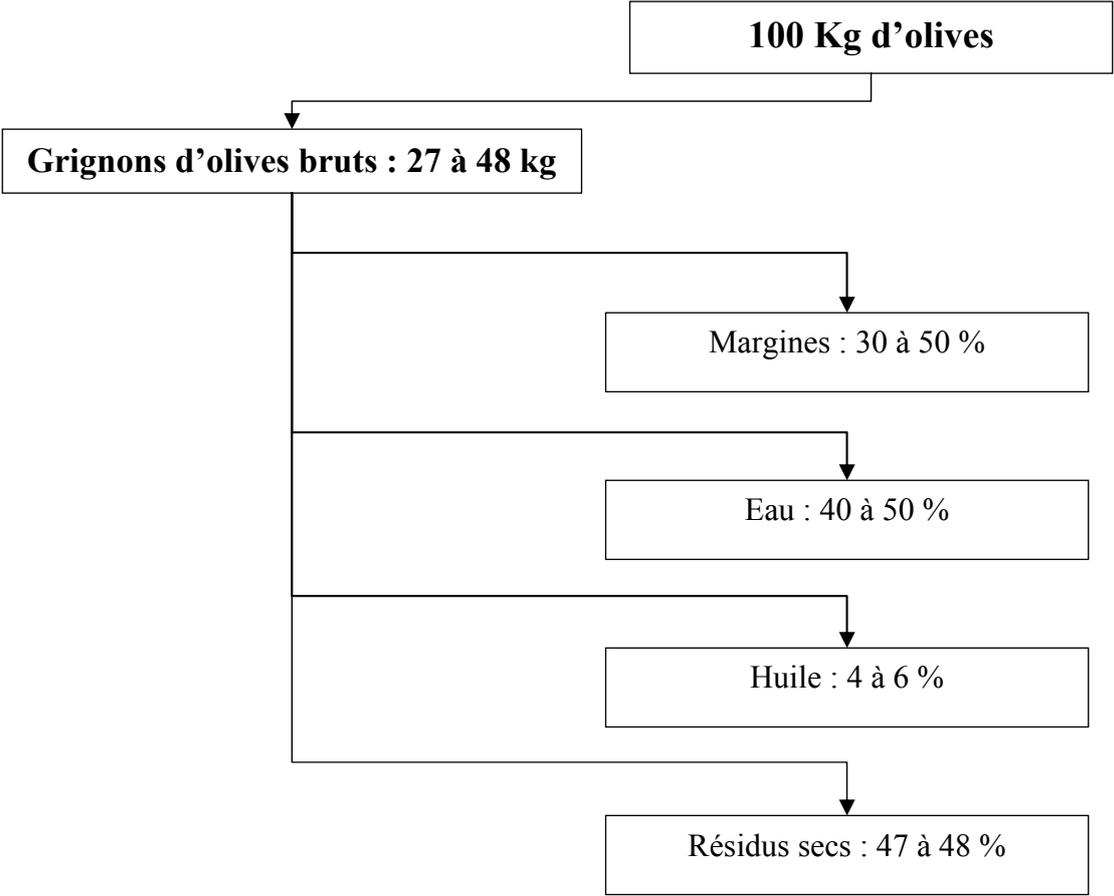


Figure 4 : Différents rendements de sous-produits [17].

2/ LES GRIGNONS D'OLIVES :

2.1/ DEFINITION :

Actuellement, les grignons d'olive sont considérés comme des produits de récupération. Ces grignons ou tourteaux avaient peu de valeur économique. En effet, une certaine quantité sert à alimenter les chaudières ou à chauffer les maisons, mais la majorité des grignons sont rejetés et sont source de pollution [21].

Le grignon d'olive renferme la plus grande partie de la matière sèche de l'olive (peau, pulpe, petits morceaux de noyau) et une certaine proportion d'eau de végétation qui contient à son tour les composants hydrosolubles de l'olive, proportion qui dépend du système d'extraction utilisé. Le grignon est séché, broyé et dégraissé par solvant [17].

2.2/ CARACTERISTIQUES PHYSIQUES :

Les grignons bruts renferment la coque du noyau, réduite en morceaux, la peau et la pulpe broyée de l'olive, environ 25% d'eau et une certaine quantité d'huile qui favorisent leur altération rapide.

Les grignons épuisés diffèrent essentiellement par une plus faible teneur en huile et une teneur en eau réduite du fait qu'ils ont été déshydratés au cours du processus d'extraction.

Les grignons épuisés partiellement dénoyautés sont constitués essentiellement par la pulpe (mésocarpe) et contiennent encore une petite proportion de coques qui ne peuvent être séparées complètement par les procédés de tamisage ou de ventilation utilisés.

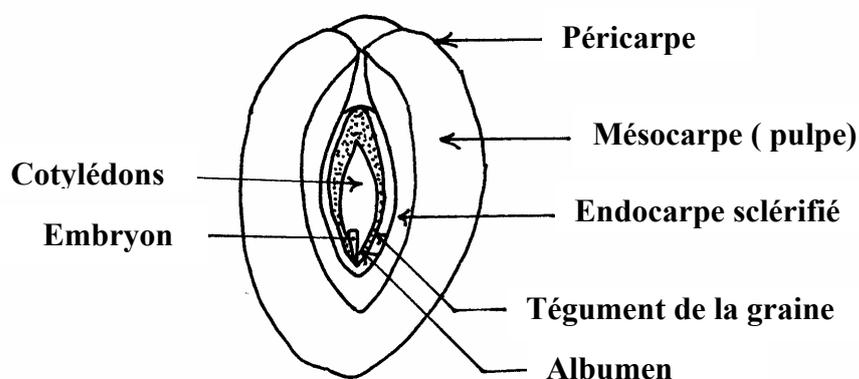


Figure 5 : Coupe schématique du fruit de l'olivier [22]

2.3/ CARACTERISTIQUES CHIMIQUES :

Contrairement aux autres tourteaux oléagineux, les grignons bruts sont pauvres en matières azotées et riches en cellulose brute. Ils restent relativement riches en matières grasses.

L'épuisement par les solvants diminue les teneurs en matières grasses et augmente relativement les autres teneurs. Le dénoyautage partiel par tamisage ou ventilation réduit les teneurs en cellulose brute, (Tableau 5).

Les pulpes, du fait de la séparation totale du noyau avant pression, ont la valeur la plus faible en cellulose brute.

Tableau 5 : Compositions chimiques des différents types de grignons [21].

Types de grignon	Matière sèche (%)	Matières minérales (%)	Matières Azotées Totales (%)	Cellulose Brute (%)	Matières Grasses (%)
Grignon brut	75-80	3-5	5-10	35-50	8-15
Grignon gras partiellement dénoyauté	80-95	6-7	9-12	20-30	15-30
Grignon épuisé	85-90	7-10	8-10	35-40	4-6
Grignon épuisé partiellement dénoyauté	85-90	6-8	9-14	15-35	4-6
Pulpe grasse	35-40	5-8	9-13	16-25	26-33

Les valeurs indiquées ci-dessus sont très variables principalement pour les grignons bruts et les grignons gras partiellement dénoyautés et ne peuvent être considérées que comme indicatives.

Il est à noter que ces différents grignons proviennent d'olives d'origines variées et ont subi des traitements différents.

❖ la cellulose brute :

Comme mentionné ci-dessus, le taux de cellulose brute est élevé pour les grignons non dénoyautés. Le dénoyautage partiel réduit considérablement cette teneur, mais même la pulpe pure contient autour de 20% de cellulose brute [21].

La cellulose est un polymère naturel qui a un rôle structural de premier plan dans la grande majorité des parois végétales. La molécule de cellulose est constituée d'environ 14 000 unités de glucose [23]. Les molécules de glucose sont associées par une liaison β osidique C1-C4, le constituant élémentaire est la Cellobiose (voir formule) [23].

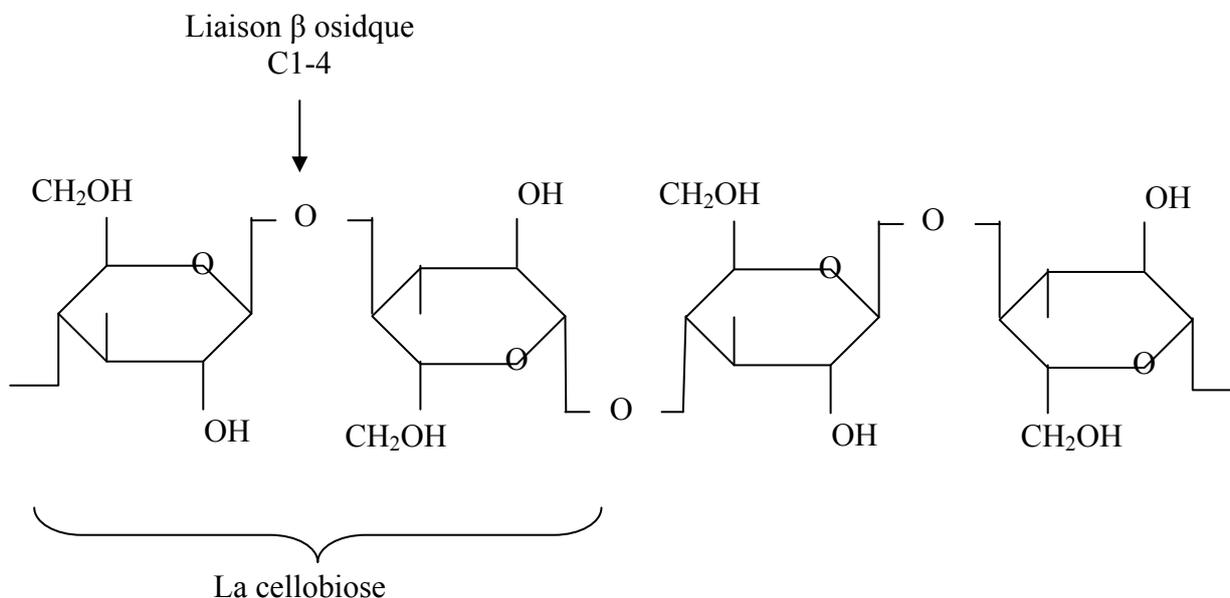


Figure 6 : Structure de la cellulose [23].

❖ Les lignines :

La lignine, l'une des matières qui n'appartient pas aux éléments cellulosiques de la cellulose brute, est un dérivé aromatique polymérisé qui constitue la majeure partie de la fraction ligneuse des végétaux, provenant de la copolymérisation de trois alcools spécifiques [24].

❖ Les matières azotées totales:

Leurs teneurs varient selon le type de grignon (tableau 5) mais restent relativement modestes. L'azote protidique constitue plus de 95 % de l'azote total et sa solubilité est particulièrement faible (1,5% de l'azote total selon Zelter, 3% selon Nefzaoui, 1983) [25]. D'ailleurs une grande partie des protéines (80 à 90 %) est liée à la fraction lignocellulosique.

❖ Les lipides:

La matière grasse des grignons est très riche en acides gras en C_{16} et C_{18} insaturés qui constituent 96% du total des acides gras. Les grignons sont très vulnérables à l'oxygène atmosphérique responsable en grande partie de l'altération des propriétés organoleptiques [25].

❖ Matières minérales (cendres) :

Les grignons en plus des matières grasses, azotées, pariétales, comprennent aussi des matières minérales dites Cendres brutes qui sont, normalement, faibles (3 à 5 %). Les teneurs élevées qu'on peut rencontrer sont dues à l'absence de lavage et aux contaminations provenant du sol [25].

3/ CONDITIONS DE CONSERVATION DES GRIGNONS :

Le problème principal qui se pose pour la conservation des grignons bruts est leur teneur relativement élevée en eau et la présence d'une quantité encore importante de matière grasse. Ces grignons abandonnés à l'air libre rancissent rapidement et deviennent vite inconsommables par les animaux [21].

Il est estimé que les grignons bruts obtenus par centrifugation se détériorent après 4 - 5 jours, les grignons obtenus par pression après environ 15 jours. Ces mêmes grignons déshydratés ne se conserveraient guère plus de 45 jours. Par contre, les grignons épuisés déshydratés au cours de l'extraction pourraient se conserver plus d'un an, mais la déshydratation est un procédé coûteux étant donné la grande consommation d'énergie. De plus, dans le cas des grignons bruts encore riches en matières grasses, son efficacité comme mode de conservation, semble très limitée.

Les quelques essais effectués de conservation par ensilage, à petite échelle, laissent prévoir une possibilité de conservation plus simple, plus économique et plus efficace en utilisant la méthode des silos-taupinières qui permet de stocker des quantités très variables de quelques tonnes à plusieurs centaines de tonnes [21].

Compte tenu du fait que le grignon brut frais se conserve très peu de temps, il doit être distribué très rapidement aux animaux ou ensilé le plus tôt possible afin de ne pas s'altérer.

Toutefois, il faut noter qu'il est en général économiquement plus rentable d'extraire préalablement l'huile du grignon. Mais lorsque pour des raisons spécifiques, l'extraction n'a pas lieu, ce grignon brut peut être conservé pour être distribué ultérieurement aux animaux.

4/ FACTEURS AFFECTANT L'UTILISATION DIGESTIVE DES GRIGNONS :

En général, trois hypothèses peuvent être évoquées concernant ces facteurs. On distingue :

a- Influence des matières grasses (grignons non épuisés) :

Les concentrations élevées en acides gras libres dans le rumen peuvent altérer la digestion et l'appétit. Les matières grasses peuvent agir par l'un ou l'ensemble des facteurs suivants [21] :

- La quantité,
- La nature de ces acides gras,
- Les produits d'oxydation.

b- Facteurs inhibiteurs :

Ce pourrait être des composés simples de type phénols qui inhiberaient les fermentations ou des composés plus complexes de type tannins qui insolubiliseraient les protéines de la ration ou du grignon lui-même [21].

Cependant, les résultats cités dans la bibliographie concernent surtout les fruits avant extraction de l'huile, alors que cette opération élimine de grandes quantités de polyphénols et de tannins.

c- Influence de la lignine :

Les grignons d'olive sont particulièrement riches en lignine et pauvres en contenu cellulaire, ce qui a une incidence directe sur la digestibilité. En effet, lorsque les grignons sont traités aux alcalis, leur digestibilité in-vitro est presque quadruplée [21].

5/ VALEUR ALIMENTAIRE DES GRIGNONS D'OLIVES :

5.1/ Digestibilité :

Les études de digestibilité des grignons sont limitées et les résultats sont très hétérogènes[21].

D'une façon générale, on peut toutefois conclure que :

- La digestibilité de la matière sèche et de la matière organique reste faible (20 à 50%) quel que soit le type de grignon.
- Les matières grasses ont toujours une digestibilité élevée (60 à 90%).
- Les matières azotées ont en moyenne une faible digestibilité de l'ordre de 20 à 25% mais très variable.
- La cellulose brute a une digestibilité estimée de 0 à 40%.

5.2/ Ingestion :

Les résultats disponibles sont rares et se rapportent essentiellement aux grignons partiellement dénoyautés épuisés ou non. Les grignons tels quels sont peu appétissant et peu consommés. La plupart des essais décrits comportent 8 à 10% de mélasse (parfois 30%). Dans ces conditions, les rations comportant une part plus ou moins importante (20 à 83%) de grignons sont très bien ingérées [21].

5.3/ Dégradabilité :

Les grignons d'olive, très hautement ligno-cellulosiques, ont une dégradabilité très lente et les valeurs maximales atteintes sont très modestes (32% de la Matière Sèche est dégradée après une durée de séjour de 72 h dans le rumen pour le grignon tamisé épuisé). La dégradabilité des protéines est aussi très faible, et cela peut s'expliquer par le fait que 75 à 90% de l'azote est lié à la fraction ligno-cellulosique entraînant ainsi une très faible solubilité de l'azote qui n'est que de 2.3% pour le grignon brut, et de l'ordre de 0.2 à 0.4% pour les grignons tamisés [21].

5.4/ Comportement alimentaire :

La présentation physique des grignons tamisés épuisés (particules de 1 à 4 mm) ne les apparente pas, directement, aux fourrages grossiers (paille, foin). Cependant, ces grignons assurent une rumination et une ingestion tout à fait normales et identiques à celles du foin haché. Cet aspect favorable provient de leur richesse en éléments de structure (teneurs élevées en constituants pariétaux et surtout en ligno-cellulose) [21].

6/ AMELIORATION DE LA VALEUR ALIMENTAIRE DES GRIGNONS :

Comme pour la paille, ce sont surtout les traitements aux alcalis qui ont fait l'objet de plus de travaux [21]. En effet, il existe différentes techniques de traitement dont les principales sont :

6.1/ Traitement à la soude :

Les faibles quantités de soude, inférieures à 4%, n'ont que peu d'effets sur la digestibilité in-vitro de la matière sèche. Celle-ci augmente progressivement pour atteindre des valeurs de 50 à 70% pour des quantités de 6 à 8% de soude. Le lavage et la filtration du grignon pour éliminer l'excès de soude réduit la digestibilité [21].

Le traitement de grignons gras à la soude peut entraîner la formation de savon par saponification d'où la nécessité de ne traiter que des grignons épuisés ou d'utiliser des alcalis (Na_2CO_3 , NH_4OH) qui n'engendrent pas de réactions de saponification. Par contre, à part l'augmentation prévisible de la teneur en cendres, le traitement modifie surtout les teneurs des constituants pariétaux et de la fraction azotée liée à l'ADF.

Par ailleurs, la dégradabilité des protéines et de la matière sèche est améliorée, la digestibilité, in-vivo de la matière sèche et surtout celle des protéines et de la cellulose brute, est augmentée.

6.2/ Ensilage avec des alcalis :

Des études en micro silos ont mis en évidence une amélioration de la digestibilité ‘‘in situ’’ importante avec des fortes doses de soude (8%), et supérieure à celle obtenue avec l’ammoniaque. (Tableau 6) [21].

Tableau 6 : Digestibilités ‘‘in situ’’ de silages de grignons tamisés épuisés traités aux alcalis [21].

traitement	Coefficients d’Utilisation Digestive apparent (CUDA)			
	MS	MO	ADF	MAT
Témoin	51,68	51,3	36,73	59,32
Ammoniaque 2%	60,25	61,53	45,88	81,34
“ 4%	58,32	60,36	38,89	83,80
“ 6%	63,04	63,86	48,18	86,90
Ammoniaque 8%	64,28	65,34	49,87	89,54
Soude 4%	62,86	62,00	46,63	72,84
“ 6%	62,46	60,55	47,17	73,93
“ 8%	78,51	77,67	62,04	79,35

6.3/ Traitement à l’ammoniac :

Des grignons tamisés épuisés préalablement mélassés ont été stockés en sac plastique avec injection de NH₃ (3%). Il en résulte une amélioration importante de la valeur nutritive notamment par :

- Un enrichissement en azote (+200%).
- Une amélioration de la digestibilité de tous les nutriments et particulièrement des matières azotées (+90%).
- Une augmentation de la rétention azotée.

6.4/ Ensilage de grignons tamisés avec des fientes de volaille :

Des essais ont montré que des ensilages comportant 70% de fientes ayant été accumulées pendant moins de 21 jours et 30% de grignons tamisés épuisés, se conservaient de façon excellente [21].

6.5/ Traitement au Na₂CO₃ :

Des traitements à différentes doses de NaOH et Na₂CO₃ ont été comparés sur des grignons partiellement dénoyautés pendant 150 minutes à 70°C avant l'addition du solvant.

Les deux méthodes améliorent considérablement la digestibilité in-vitro, la soude se révélant toutefois plus efficace (Tableau 7).

Tableau 7 : Effets de traitements de grignons partiellement dénoyautés avec NaOH ou Na₂CO₃ sur la digestibilité in-vitro [21].

	Témoïn	NaOH (%)			Na ₂ CO ₃ (%)		
		2,9	5,7	8,6	3,8	7,2	11,4
Digestibilité Matière Organique	15,8	20,7	32,3	50,8	26,9	40,6	47,9
Digestibilité Matière Sèche	9,7	8,8	27,2	31,9	5,1	39,4	46,5

6.6/ Traitement mécanique :

Le seul traitement mécanique pratique consiste en la séparation partielle de la coque du noyau par tamisage ou ventilation .Ceci a pour effet de réduire notablement le taux de cellulose brute mais, paradoxalement, très peu le taux de lignine.

Cependant par comparaison aux grignons épuisés non tamisés, traités avec différents alcalis, il se révèle que le tamisage seul améliorerait :

- La digestibilité de la matière organique de 10 à 15 points, soit dans des proportions légèrement plus faibles que les traitements à la soude ou l'ammoniaque mais supérieures au Na₂CO₃.
- La digestibilité de la matière azotée de l'ordre de 30 points, soit de façon nettement supérieure à tous les autres traitements.

Le tamisage semble donc une méthode de traitement très efficace pour l'amélioration de la valeur nutritive des grignons épuisés [21].

6.7/ Traitements biologiques :

Peu d'expériences ont été réalisées dans ce domaine. Cependant, il est à signaler que les tissus contenus dans les grignons d'olive sont résistants à la dégradation microbienne. Des cultures de champignons sur le résidu n'ont pas diminué de façon notable la teneur en fibres, même après un traitement aux alcalis. La culture de *Sporotrichum pulverulentum* sur le résidu

tamisé a augmenté la teneur en matières azotées mais n'a pas diminué significativement la teneur en cellulose brute (Tableau 8).

Tableau 8 : Action des champignons (*S. pulverulentum*) sur des grignons d'olive [21].

Traitement	Rendement (g/100g sous-Produit)		Composition	
	Mat. Sèche	MAT	MAT	Cellulose brute
Grignon	100	7,3	7,3	42
Grignon broyé, tamisé	51	4,8	9,4	21
Culture de champignons	43,5	6,3	14,5	20,7
Traitement alcalis + Champ.	34	8,5	25	15

7/ PERSPECTIVES D'UTILISATION DES GRIGNONS D'OLIVES :

La valorisation des sous produits de l'olivier constitue bien une source potentielle de revenus complémentaires. Elle permet de résoudre en grande partie les problèmes posés par les effluents qui ont un pouvoir polluant très élevé.

Actuellement, les sous produits de l'oléiculture sont partiellement ou totalement perdus pour beaucoup de pays, alors que leurs possibilités d'emploi sont nombreuses. Ils constituent une source d'approvisionnement [21] :

- D'huiles supplémentaires : (huiles de grignons) utilisables pour la consommation humaine ou dans l'industrie.
- D'énergie : combustible de coques, de grignons.
- De fertilisants : margines et grignons.
- D'aliments de bétail : feuilles de brindilles, grignons, concentré de margines.
- De produits chimiques : à nombreuses applications industrielles ou agro-alimentaires (furfural, conservant naturel et protéines unicellulaires des margines).

7.1/ Cas de l'utilisation des grignons d'olive dans l'alimentation des animaux :

Les grignons d'olive, sous leurs différentes formes sont utilisés traditionnellement dans la plupart des pays producteurs. Curieusement peu d'études approfondies ont été effectuées pour apprécier l'effet de leur incorporation à divers degrés dans les rations des animaux [21].

Cependant, les grignons bruts sont utilisés en Tunisie en mélange à du son ou même du cactus pour alimenter les dromadaires sur une bonne partie de l'année ou les ovins pendant les périodes difficiles. Mais très peu d'essais ont été effectués avec ce type de grignons [21].

Pour ce qui est des grignons gras partiellement dénoyautés, des grignons partiellement dénoyautés épuisés et des grignons partiellement dénoyautés épuisés traités aux alcalis, des expériences sur ovins et bovins ont révélés des améliorations significatives en termes de :

- Gains de poids.
- Meilleure ingestion et meilleure croissance.
- Bonne qualité de carcasse.
- Effet positif sur la teneur en matières grasses du lait de vaches.
- Amélioration de l'indice de consommation.

7.2/ Le grignon comme charbon actif :

La fabrication du charbon actif de grignon d'olive a été faite en 1992 à EL TEJAR dans une station pilote en phase de validation selon les normes européennes [17].

Le charbon actif est utilisé dans tous les secteurs de l'industrie pour de nombreux procédés de filtration et d'adsorption des molécules organiques (épuration des eaux, décoloration, raffinage des produits alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques...) [21].

8/ CONCLUSION PARTIELLE :

Les grignons sont des aliments grossiers ligno-cellulosiques de par :

- Leurs teneurs élevées en fibres (NDF), en ADF et en lignine.
- Leur faible teneur en matières azotées.
- La faible digestibilité de leur matière sèche et de leurs matières azotées.
- Le comportement alimentaire et mérycique des animaux qui en consomment.
- L'absence de substances toxiques ou inhibitrices.
- Des traitements peuvent améliorer la valeur nutritive des grignons.
- L'apport d'une source azotée de bonne qualité et de faible coût aux grignons.



ABSORPTION



ADSORPTION

CHAPITRE II

L'ADSORPTION

1/ HISTORIQUE

Depuis très longtemps, les solides poreux sont connus pour leur capacité à retenir des quantités plus ou moins importantes de gaz condensables. En 1777, FONTANA avait remarqué que du charbon fraîchement calciné puis refroidi était capable d'adsorber plusieurs fois son propre volume de différents gaz [26]. Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par KAYZER pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme « absorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir [26].

Alors, tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène constitue « l'adsorption » [27].

Face au nombre toujours croissant de micro-polluants dans les eaux brutes, on devrait sans doute recourir de plus en plus aux procédés d'adsorption pour affiner les eaux de distribution[28].

2/ DEFINITION :

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des ions ou des molécules (gaz, métaux, molécules organiques...) d'une manière plus ou moins réversible.

Il s'agit donc d'un phénomène à l'interface : « on considère une molécule de liquide ou de gaz "adsorbat" attirée par une autre située dans un solide "adsorbant". Ces deux molécules vont trouver une position énergétique la plus favorable à l'interface » [29].

L'adsorption est l'un des moyens mis à la disposition du traiteur d'eau pour éliminer les matières organiques non dégradables dissoutes, extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés [30].

3/ TYPES D'ADSORPTION :

La force d'adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide varient dans une grande proportion selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer l'adsorption en deux types :

- a) L'adsorption physique ou physisorption.
- b) L'adsorption chimique ou chimisorption.

3.1/ Adsorption physique :

Appelée également physisorption. Elle est due principalement aux liaisons de VAN DER WAALS, qui prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaires entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles [31].

Les forces de physisorption sont deux types :

- Les forces de dispersion (VAN DER WAALS, London).
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.

En outre, ce type d'adsorption se caractérise par sa réversibilité relativement facile ainsi que par son manque de spécificité. L'adsorption est en général très rapide. La chaleur libérée (phénomène exothermique) est de l'ordre de 1 à 10 K cal / mole [31].

3.2/ Adsorption chimique :

Dans la chimisorption, la liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat est due à des forces chimiques. Ces forces sont plus grandes que les forces de VAN DER WAALS. Le phénomène est généralement irréversible. Donc, la désorption est plus difficile. Les molécules adsorbées subissent, généralement des changements dans leurs structures chimiques [32].

L'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption est plus conséquente que celle mise en jeu au cours d'un processus de physisorption. L'adsorption chimique est un phénomène qui dépend de l'affinité particulière entre un adsorbat et un adsorbant. Sa chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 kcal/mole [31] [33].

4/ TYPES D'ADSORBANTS :

Plusieurs matériaux sont utilisés en traitement des eaux pour les techniques de l'adsorption :

Il s'agit de produits naturels employés tels quels (terre à foulon). Certains adsorbants ont une origine minérale : argile, bauxite, alumine et gel de silice. Les autres sont d'origine organique (noir animal, charbons végétaux, résine synthétique)

En outre, on distingue cinq grands types d'adsorbants " physiques " : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées [34].

Tableau 9 : Les différents types d'adsorbants [34].

Types d'adsorbants	Caractéristiques	
	Origine (précurseur)	Méthode d'obtention et principales caractéristiques
Les charbons actifs	- Charbon ou matériau végétal.	- préparés par pyrolyse. - plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement
Les zéolithes	- Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2 M, n SiO_2)$. (M est un métal alcalin ou alcalino-terreux, $n \geq 1$).	- cristaux de synthèse. - plus de 100 espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique.
Les alumines activées	$Al_2O_3, 0,5 H_2O$.	- produit de synthèse. - surface couverte de groupements Al OH - adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - adsorbants amorphes, moyennement polaire et hydrophiles. - surface spécifique 150 à 300 m^2/g .
Les gels de silice	$(SiO_2)_n, (H_2O)_x$	- procédé hydrothermal. (formation du $[Si (OH)_4]$ puis polycondensation progressive) - surface couverte de groupements Si OH. - adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - surface spécifique 350 à 800 m^2/g .
Le noir animal	Os d'animaux	- Carbonisation en absence d'air - surface spécifique de l'ordre de 120 m^2/g .
Les argiles activées	Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes.	- produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. - structure cristalline différente de celle des Zéolithes.

5/ FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION :

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux paramètres qui sont:

❖ La surface spécifique :

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption [35].

Cette surface dépend de la surface spécifique géométrique, de la surface des crevasses, des marches, des pores et autres imperfections de surface. Elle dépend aussi de la taille des solides (adsorbant). Chaque fois qu'un solide est divisé en particules plus petites, il y a augmentation de la surface exposée.

❖ Le pH :

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec les molécules d'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre chargée [35].

❖ La nature de l'adsorbat :

D'après la règle de LUNDELIUS : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant [35].

❖ La température :

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid. La vitesse d'adsorption est une fonction de la température du type **Arrhenius** [35].

❖ La nature de l'adsorbant :

Toute surface solide, y compris la surface miroitante des cristaux se présente rugueuse au à l'échelle microscopique. Donc « tout solide est un adsorbant potentiel », mais la capacité d'adsorption varie d'un adsorbant à un autre vis-à-vis du même adsorbat [35].

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption, en particulier:

- ✓ Les fonctions de surface acido-basiques, les charges électriques.
- ✓ Le volume des pores et leur distribution.
- ✓ La surface spécifique, variant généralement de 600 à $1500m^2/g$

❖ Cas de mélanges:

Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption [35].

❖ La polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel il est le plus polaire [35].

CONCLUSION PARTIELLE :

La capacité d'adsorption augmente lorsque :

- La surface spécifique de l'adsorbant augmente.
- La concentration du soluté adsorbable diminue.
- Le poids moléculaire du soluté diminue.
- La solubilité du soluté diminue.

D'autre part :

- Les particules ionisées sont plus difficilement adsorbées que les particules non ionisées.
- La présence du groupement OH réduit l'adsorption des particules qui les portent.
- Les substances volatiles sont plus difficilement adsorbées que les moins volatiles [35].
- Les molécules à chaîne ramifiée sont plus facilement adsorbées que celles non ramifiées mais de même dimension [36].

6/ ISOTHERMES D'ADSORPTION :

Une méthode relativement simple pour mettre en évidence le pouvoir adsorbant d'un matériau vis-à-vis d'une substance consiste à établir l'isotherme d'adsorption, c'est-à-dire à obtenir la quantité adsorbée en fonction de la concentration (ou de la pression partielle) du polluant dans le fluide à traiter. La capacité d'adsorption est fonction, non seulement de la concentration mais également de la nature du polluant [37].

Dés 1940, BRUNAUER, EMMET & TELLER ont proposé cinq types d'isothermes [37].

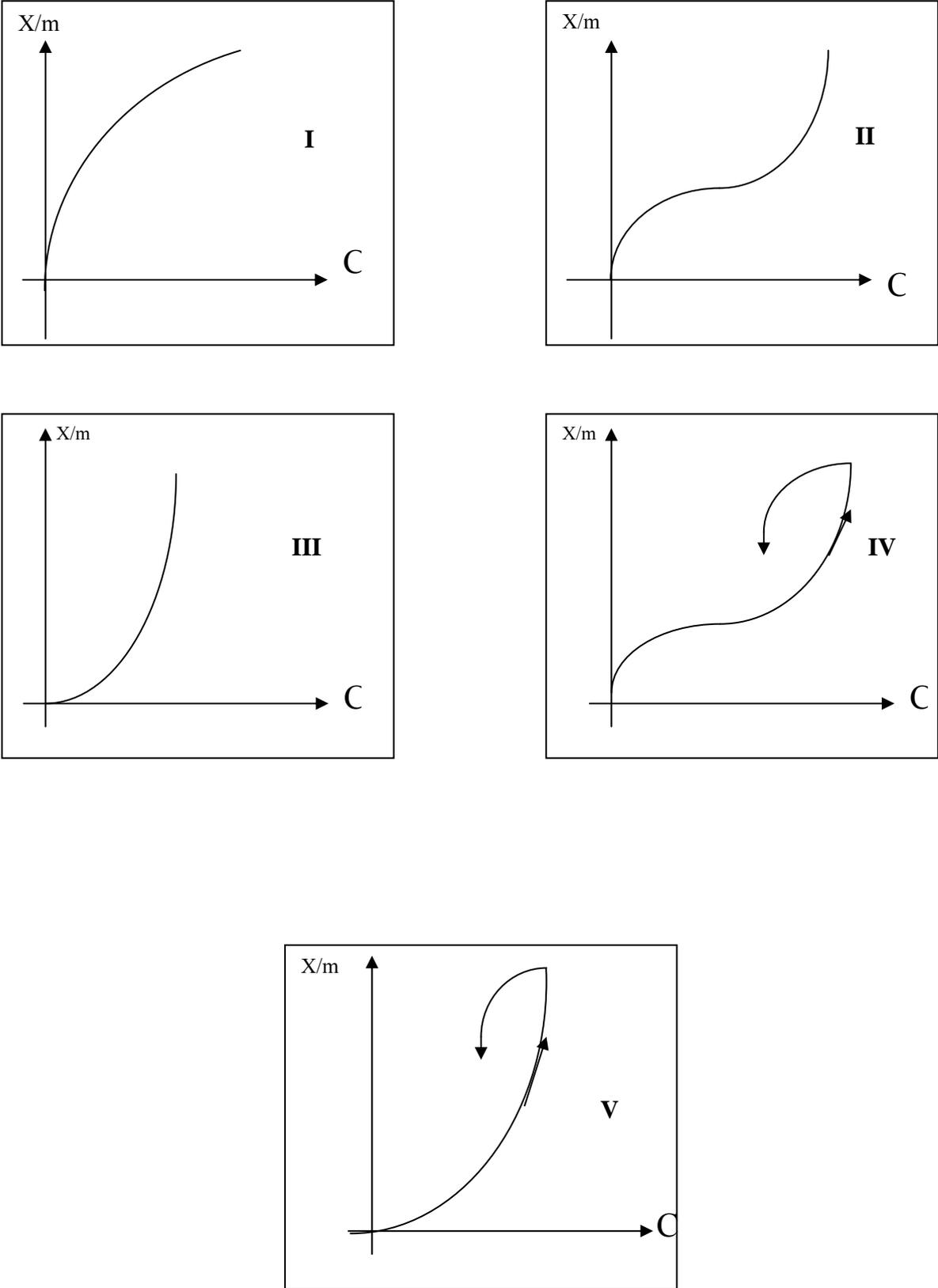


Figure 7: Les différents types d'isothermes d'adsorption de I à V.

6.1/ Isotherme de type I:

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à la formation d'une monocouche complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou à micropores de diamètre inférieur à 25Å. Les diamètres des pores sont du même ordre de grandeur que les dimensions de la molécule d'adsorbat.

6.2/ Isotherme de type II :

C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée. Elle s'obtient dans le cas où les polycouches n'apparaissent que lorsque la surface est entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée. La polycouche peut alors se produire et le nombre de polycouche peut être important. Cette isotherme est obtenue pour les solides peu poreux ou ayant des pores de diamètre supérieur à 200Å.

6.3/ Isotherme de type III :

Cette isotherme est relativement rare et indique la formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption avant que la surface ne soit recouverte d'une couche monomoléculaire. Un tel comportement suggère que la surface n'est pas homogène et que l'adsorption se fait sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses.

Les isothermes de type I, II et III sont réversibles, la désorption suit le même chemin que l'adsorption.

6.4/ Isotherme de type IV :

Elle est fréquente et s'obtient pour les solides poreux dont le diamètre de pores varie entre 15 et 1000Å.

Comme pour l'isotherme de type II, la polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Lorsque la pression augmente, il arrive un moment où il y a suffisamment d'épaisseur de couche à l'intérieur du pore pour former un ménisque. Quand les pores sont complètement remplis de liquide, l'adsorption se localise à la surface des grains, faible par rapport à la surface totale des pores. La quantité adsorbée ne varie alors plus beaucoup, d'où la présence d'un palier.

Lors de l'adsorption, on observe un phénomène appelé "hystérésis" La courbe de désorption ne coïncide pas avec la courbe d'adsorption.

6.5/ Isotherme de type V :

Cette isotherme donne aussi, comme l'isotherme de type IV, lieu à une hystérésis. Elle est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions, c'est-à-dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée.

C'est une isotherme très rare, caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV.

7/ LES PRINCIPALES EQUATIONS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION :

Une isotherme est obtenue à partir d'essais expérimentaux effectués à température constante. On introduit des quantités connues d'adsorbant dans les volumes de fluides à traiter. Au bout d'un temps de contact suffisant, on mesure la concentration résiduelle de polluant en solution. On cherche à établir une relation entre la phase liquide et la phase solide.

La masse de polluant adsorbé sera égale à :

$$X = (C_0 - C_e) V \dots \dots \dots (1)$$

X : masse d'impureté adsorbée (mg).

C₀ : concentration initiale en polluant dans la solution (mg/l).

C_e : concentration à l'équilibre (finale) dans la solution (mg/l).

V : volume de solution (litres).

Une isotherme est une courbe qui représente la variation de **X/m** en fonction de **C_e**, **m** étant la masse d'adsorbant utilisé.

▪ Les trois isothermes les plus connues sont celles de LANGMUIR, de FREUNDLICH et BRUNAUER-EMMET-TELLER (B.E.T) [38].

7.1/ Isotherme d'adsorption de LANGMUIR:

L'isotherme de LANGMUIR a été proposée en 1918. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- 1- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.
- 2- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule. .
- 3- Les différents sites ont la même affinité pour un type de soluté.
- 4- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents, il n'y a donc pas interaction entre molécules adsorbées [38].

L'équation de LANGMUIR est la suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{a b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

a, b : constantes déterminées expérimentalement.

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l).

X : quantité d'impuretés fixée (mg ou m mole /l).

m : masse du matériau adsorbant.

Linéarisation : En inversant l'équation (1) on trouve :

$$\frac{m}{X} = \frac{1}{a} + \frac{1}{a b C_e} \quad (3)$$

L'équation (2) est celle d'une droite d'ordonnée (**m/X**) et d'abscisse (**1/C_e**).

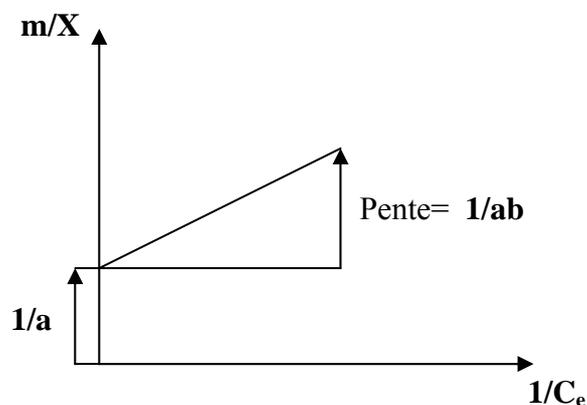


Figure 8 : Isotherme d'adsorption de LANGMUIR.

7.2/ Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH :

L'isotherme de FREUNDLICH a été présentée en 1926 et repose sur les hypothèses suivantes :

- 1- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents.
- 2- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules.
- 3- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation empirique de FREUNDLICH est la suivante :

$$\frac{X}{m} = K C_e^{1/n} \quad (4)$$

où **K** et **n** sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et chaque température[38].

Sous sa forme logarithmique elle devient :

$$\text{Ln} \frac{X}{m} = \text{Ln} K + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \quad (5)$$

Cette équation est celle d'une droite d'ordonnée : $\text{Ln} \frac{X}{m}$ et d'abscisse $\text{Ln} C_e$. La valeur de $1/n$ est habituellement comprise entre 0,3 et 0,5.

L'équation de FREUNDLICH représente assez bien la physisorption et la chimisorption sur de nombreux solides. Elle est considérée comme un cas particulier de l'équation de LANGMUIR.

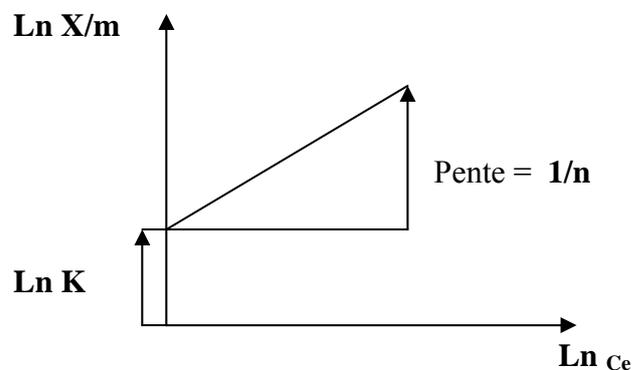


Figure 9 : Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH

7.3/ Isotherme d'adsorption de BRUNAUER-EMMET-TELLER (B.E.T) :

L'isotherme de BRUNAUER-EMMET-TELLER a été proposée en 1938. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- 1- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- 2- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- 3- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- 4- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes [38].

Ce modèle a peu d'application en phase aqueuse. Il est utilisé surtout pour l'adsorption des gaz sur un solide.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de B.E.T est la suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{K C_e X_0}{(C_s - C_e) \left[1 + (K-1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (6)$$

X_0 : Masse d'impuretés adsorbées par la première couche par unité de charbon.

C_s : Concentration de saturation.

K : Coefficient déterminé empiriquement [38].

On peut écrire l'équation (5) sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e) X/m} = \frac{1}{K X_0} + \frac{K-1}{K X_0} \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad (7)$$

Si on pose :

$$y = \frac{C_e}{(C_s - C_e) X/m} \quad \text{et} \quad x = \frac{C_e}{C_s}$$

On aura :

$$y = \frac{K-1}{K X_0} \cdot x + \frac{1}{K X_0}$$

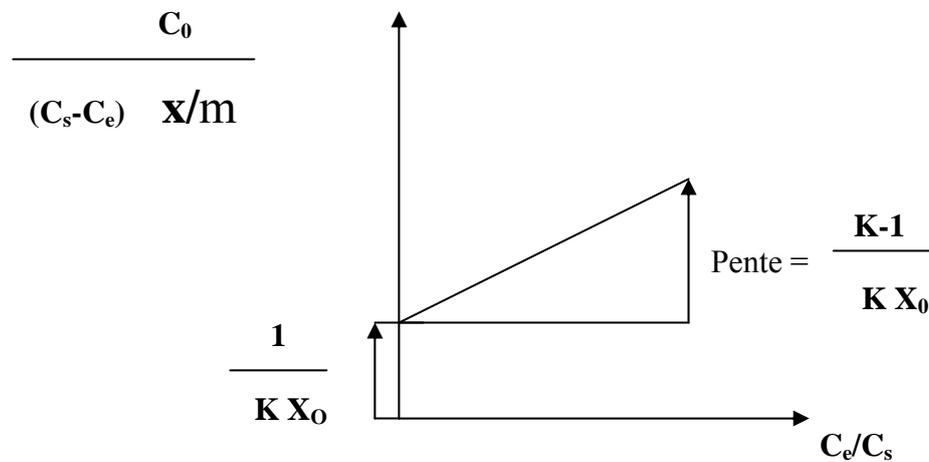


Figure 10 : Isotherme d'adsorption de B.E.T.

8/ LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION :

Le temps que met une substance pour se fixer sur un adsorbant présente une importance certaine, mais son étude (la cinétique d'adsorption) ne repose pas sur les lois classiques.

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbant vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif appelé adsorbant. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes:

Étape n°1 : Transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers la couche interne. (Étape très rapide)

Étape n°2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'au contact avec le charbon. (Étape rapide)

Étape n°3 : Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration. (Étape lente)

Étape n°4 : Adsorption dans un micropore. (Étape très rapide) [26].

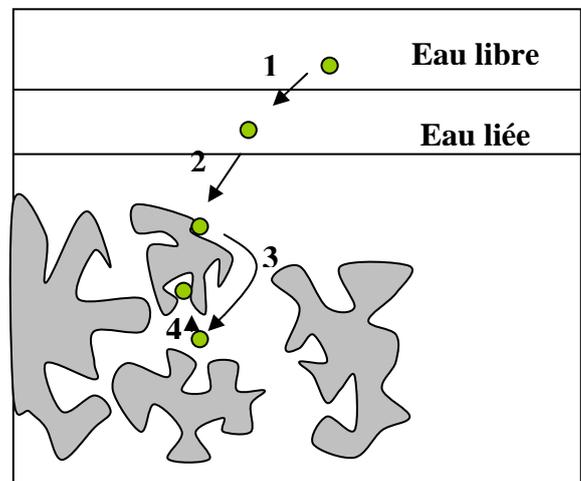


Figure 11 : Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.

Le niveau d'activité de l'adsorption est basé sur la concentration de la substance dans l'eau, la température et la polarité de la substance. Une substance polaire est très mal supprimée par le charbon actif, alors qu'une substance non polaire peut être totalement supprimée.

L'adsorption en phase liquide se produit beaucoup plus lentement que celle des gaz ou des vapeurs sur un solide. On peut cependant remarquer que :

Les facteurs qui peuvent augmenter la vitesse d'adsorption sont :

- ✓ La diffusion des molécules vers la surface de l'adsorbant au travers du film liquide.
- ✓ La diffusion des molécules vers la surface de l'adsorbant et l'adsorption sur les sites internes. Dans la plupart des cas, la vitesse est contrôlée par le mécanisme de diffusion.

CHAPITRE III

LE CHARBON ACTIF

1/ HISTORIQUE :

Les propriétés purificatrices du charbon sont connues depuis des milliers d'années mais leurs premières applications commerciales sont nées de la canne à sucre, à la fin du dix-huitième siècle [39].

Les charbons actifs, ont été les premiers parmi les matériaux adsorbants à être utilisés à l'échelle industrielle notamment pour la décoloration de sirop de sucre en Angleterre dès 1794 [39].

Suite à la première guerre mondiale (usage du masque à gaz) et à l'évolution industrielle du XX^{ème} siècle, les charbons actifs ont fait l'objet de nombreuses recherches leur permettant de devenir un produit industriel conventionnel, mais aussi de haute technologie.

Ils sont actuellement utilisés dans un grand nombre de procédés de traitement de l'eau. La production mondiale en Europe et en Amérique du Nord, se situait à 500 000 tonnes environ, en 1992 [40].

Le charbon, classiquement utilisé comme combustible, est actuellement utilisé pour son haut contenu en carbone et ses propriétés spécifiques, notamment dans la fabrication des électrodes, des fibres de carbone, des catalyseurs et comme matière première pour l'élaboration des adsorbants sous la forme de charbon activé [29].

2/ DEFINITION :

La purification par le charbon actif est une technique éprouvée, moderne et sophistiquée utilisée dans un grand nombre d'applications

Le charbon actif élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les faisant accumuler à la surface. C'est pourquoi une grande surface par unité de volume et une forme poreuse constituent les caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant [38].

La plus grande partie de la surface adsorbante est située dans les pores engendrés par l'activation du charbon. Il va donc sans dire que le type d'impuretés adsorbées dépend de la grosseur des pores. Ainsi, certaines particules ne peuvent pas être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur grosseur.

Si l'adsorption dépend en général de la nature de la surface du solide c'est, dans le cas du charbon actif. Sa dimension stérique qui rend le phénomène aussi efficace ; l'ampleur de la surface « active » du carbone. La surface moléculaire du charbon actif est impressionnante, elle est de l'ordre de 500 à 1500 m²/g et même plus. Une cuillerée de charbon actif équivaut facilement à la superficie d'un terrain de football. Cette surface est créée dans le processus d'activation [38].

3/ Préparation du charbon actif :

On distingue deux méthodes de fabrication du charbon actif qui ont pour but de libérer les pores du charbon ou de la matière rendue charbonneuse.

3.1/ Méthode thermique :

Elle comporte trois étapes :

- ✓ **Déshydratation de la matière** : Elle se fait à une température entre 100 et 170°C
- ✓ **Carbonisation** : Elle se fait à une température initiale de 300°C qu'on élève jusqu'à 600°C. Après pyrolyse de la matière organique avec expulsion du CO, CO₂, des acides organiques, des alcools et des autres produits volatils, on obtient un charbon presque pur [31].
- ✓ **L'activation** : Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume. Dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [37].

L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents activants.

- **L'activation physique** :

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000°C) par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélanges, dans ce procédé sont : l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone.

Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution homogène de la taille des pores dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de la réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau. Ceci conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [37].

3.2/ Méthode chimique :

Elle aussi, comporte trois étapes : la déshydratation, la carbonisation et l'activation. Cette dernière étape consiste à mélanger la substance carbonisée avec les réactifs déshydratants et oxydants. Parmi les réactifs utilisés on a : le chlorure du zinc (ZnCl₂), l'acide phosphorique (H₃PO₄) et l'acide sulfurique (H₂SO₄). Le résidu est ensuite broyé ou pulvérisé pour fabriquer soit un charbon actif granulé ou en poudre [31].

- **L'activation chimique :**

L'activation chimique se pratique directement sur la matière brute C'est un procédé qui met en jeu des agents très oxydants, tels que : l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$), l'hydroxyde de potassium (KOH), l'acide sulfurique (H_2SO_4)... favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans l'activation physique [40].

On constate que par cette méthode, la formation de goudrons est réduite au maximum [30].

Après réaction, le matériau est lavé abondamment à l'eau afin d'éliminer toute trace d'agent chimique restant. Le traitement des précurseurs par cet agent activant améliore le développement de la structure poreuse [41].

4/ CARACTERISTIQUES DU CHABON ACTIVÉ :

4.1/ Caractéristiques physiques :

- ❖ **Porosité :**

Elle représente la fraction de volume vide d'un adsorbant. Elle est liée à la densité réelle et à la densité apparente par la relation :

$$P = 1 - \frac{da}{d} \dots\dots\dots(1)$$

Où :

P : porosité.

da : Densité apparente.

d : Densité réelle.

La densité apparente étant le poids d'adsorbant nécessaire pour remplir un filtre de volume déterminé tandis que la densité réelle est le rapport du poids d'adsorbant (matière solide) au volume occupé par la matière solide, en tenant donc compte du volume vide entre les particules et dans les pores.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la porosité d'un solide. De plus, certaines d'entre elles permettent de déterminer la répartition des pores, chose relativement importante, compte tenu du fait que souvent la surface interne (des pores) est supérieure à la surface externe des particules [32].

Structure poreuse d'un charbon activé :

Dans un charbon activé, on peut trouver des pores de différentes tailles. Selon la définition de l'IUPAC (International of Pure And Applied Chimestry), la porosité est classifiée de la manière suivante:

- ✓ Micropores : Largeur inférieure à 20 Å°
- ✓ Mésopores : Largeur entre 20 Å° et 500 Å°.
- ✓ Macropores : Largeur supérieure à 500 Å°.

Seuls les micro- et les mésopores contribuent à la capacité d'adsorption des charbons activés [29].

❖ Densité apparente :

C'est un paramètre utilisé surtout pour les charbons actifs en grains, c'est le poids de charbon par unité de volume exprimé en kg/m^3 ou dans certain cas en g/cm^3 . L'AWWA (American Water Works Association) recommande l'utilisation de charbons ayant une densité apparente supérieure à 350 kg/m^3 .

Cette densité apparente détermine avant tout le montant de l'achat du charbon, généralement vendu au poids alors que le traiteur d'eau pense en termes de volumes à remplir. La densité détermine également l'expansion du lit de charbon pendant le lavage à l'eau. Il est préférable de choisir des charbons peu denses [32].

❖ La surface spécifique :

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g .

En fonction du matériau d'origine, du type d'activation et des conditions de sa mise en œuvre, toute une gamme de charbons actifs est obtenue. Leurs surfaces spécifiques peuvent s'étendre de 400 à $2000 \text{ m}^2/\text{g}$. Leurs distributions de microporosité sont variées et peuvent être adaptées à différents usages [37].

La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77°K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules [36].

❖ Friabilité :

On estime la friabilité d'un matériau en appréciant la quantité de matériau restant utilisable après broyage, c'est-à-dire ayant la même taille effective que l'échantillon initial.

$$\text{Friabilité} = \frac{10}{9} (x-10) = \text{perte en \%} \dots\dots\dots(2)$$

Où x est le pourcentage en poids du matériau.

Elle est généralement mesurée après 750 coups et 1500 coups de broyage et on considère que le charbon actif est de qualité médiocre quand sa friabilité dépasse les 15% après 750 coups de broyage et 25% après 1500 coups [33].

❖ **La granulométrie :**

C'est la mesure de la dimension des grains du charbon actif. il est bien évident que tous les grains d'une certaine qualité de charbon actif n'ont pas la même dimension. Ainsi, il est indispensable de faire l'étude statistique des dimensions des grains du charbon.

La granulométrie consiste à peser un échantillon après séchage, ensuite par tamisage sur un empilement de tamis normalisés. On note le poids des matériaux qui ont traversé chaque tamis dont la maille est inférieure à la maille du tamis considéré, on exprime ce poids en pourcentage du poids de matériaux utilisés pour l'analyse, on trace ensuite la courbe représentant ces pourcentages en fonction des vides de maille de chaque tamis [30].

On appellera taille effective la taille correspondant au pourcentage de 10 sur la courbe, (Figure N°12), c'est-à-dire la taille de particules pour 10% de l'échantillon se trouve au dessous de cette dimension [32].

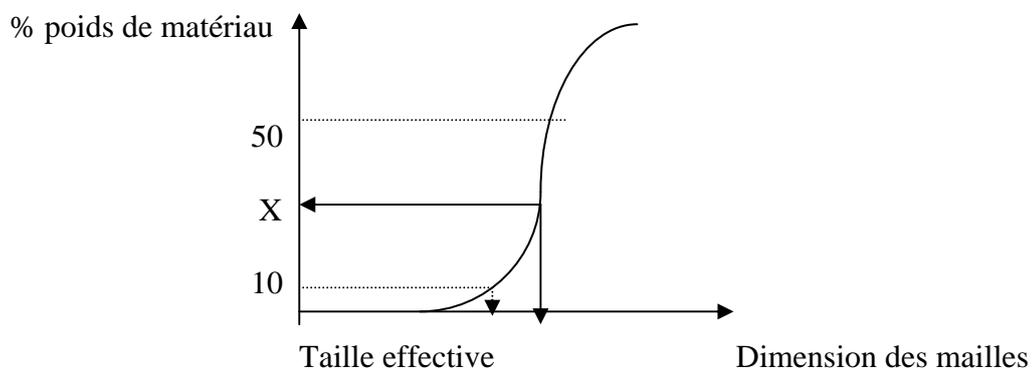


Figure 12 : Courbe de granulométrie.

❖ Coefficient d'uniformité :

C'est le rapport entre la taille correspondant au pourcentage de 50 et celle correspondant au pourcentage de 10 (déterminés à partir de la courbe granulométrique). C'est un paramètre utilisé surtout pour les charbons en grains.

$$CU = (\text{Taille de 50\%}) / (\text{Taille de 10\%}) \dots \dots \dots (3)$$

Plus le coefficient d'uniformité est élevé et plus les fronts d'adsorption se rapprocheront de leur allure théorique. On utilise habituellement des charbons ayant des coefficients d'uniformité de l'ordre de 1,6 [33].

❖ Humidité et teneur en cendres :

Ces deux paramètres sont également importants lorsqu'il s'agit de sélectionner un charbon actif. A la livraison, l'humidité doit être inférieure à 5% tandis que la teneur en cendres ne doit pas dépasser 10% sinon le pH risque d'atteindre des valeurs élevées et de causer la précipitation des carbonates de l'eau sur le charbon. Ceci entraîne évidemment une baisse de la capacité d'adsorption [33].

4.2/ Caractéristiques chimiques :

Elles reposent essentiellement sur la capacité d'adsorption d'un charbon actif vis-à-vis de substances données. Dans certains pays, on utilise l'indice FINAD, c'est-à-dire la somme des notes attribuées pour l'adsorption des substances polluantes qui sont le Phénol(F), l'Iode(I), l'Indol(N), le phenazone(A) et les détergents(D). On se limite souvent aux indices FND.

❖ Indice d'iode :

Pour les charbons actifs destinés à des applications en traitement des eaux, l'indice d'iode représente la quantité d'iode, exprimée en mg, adsorbée sur charbon actif [33].

❖ Indice de phénol :

Il représente la quantité de phénol C_6H_5OH exprimé en mg, adsorbée sur charbon actif [33].

5/ LES TYPES DE CHARBON ACTIF :

Le charbon actif est mis en œuvre sous la forme d'une poudre très finement divisée maintenue en suspension par agitation un temps suffisant pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint, ou bien encore sous forme de grains dans un lit analogue à ceux des filtres à sable [42].

5.1/ Charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon en poudre se présente sous forme de particules de dimension comprise entre 10 et 50 μm et est le plus souvent utilisé en combinaison avec les traitements de fabrication. Il est introduit en continu dans l'eau avec les réactifs de floculation. Il se trouve inséré dans les floccs et est ensuite extrait de l'eau avec eux (boues) [33].

L'utilisation de charbon actif en poudre dans la boucle de recirculation d'un ultrafiltre permet une élimination des matières organiques dissoutes, complémentaire de la membrane, c'est le procédé cristal [33].

Tableau 10 : Les avantages et les inconvénients du CAP [33].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Les CAP sont environ 2 à 3 fois moins chers que les CAG (peu coûteux). ◆ Leur dosage en quantité réglable peut suivre la concentration des polluants si celle-ci est connue. ◆ Leur cinétique d'adsorption est rapide. ◆ Favorise la décantation ◆ Leur emploi ne nécessite qu'un investissement réduit quand le traitement ne comporte qu'une étape de floculation-décantation. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ La régénération est impossible. ◆ Il est difficile d'éliminer les dernières traces d'impuretés sans addition d'un excès. ◆ La détection des points de pollution est problématique. ◆ La concentration applicable est limitée à 80 mg/l. ◆ Il est utilisé essentiellement à l'occasion de dosages discontinus ou de faible importance.

5.2/ -Le charbon actif en grains (CAG) :

Le charbon granuleux s'utilise sous forme de lits filtrants. C'est le procédé logique d'extraction par adsorption, au fur et à mesure que la concentration de l'eau en produits adsorbables diminue est mise en contact avec des couches de charbon de plus en plus pur. En conservant une vitesse suffisamment importante, il est possible d'extraire totalement les corps adsorbables.

On peut considérer le procédé de filtration sur charbon granuleux comme un procédé de finition particulièrement bien adapté à l'élimination d'un apport continu et modéré de matières

polluantes adsorbables. Il faut cependant tenir compte du fait que le lit filtrant constitue une barrière efficace contre une vague de pollution [42].

Tableau 11: Les avantages et les inconvénients de CAG.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Le CAG est utilisé sous forme de lit filtrant. ◆ Il est facile à manipuler. ◆ Sa régénération est possible. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ La cinétique d'adsorption est lente. ◆ Il est plus coûteux que le CAP.

6/ UTILISATION DU CHARBON ACTIF :

Le charbon actif est un matériau stable, pratiquement inflammable en raison de l'absence de produits volatils et d'excellentes propriétés d'adsorption qui sont à la base de ses utilisations :

6.1/ Dans les traitements industriels :

Il est utilisé pour la purification et récupération des produits, l'adsorption de vapeurs de solvants, la décoloration, la désodorisation, pour les procédés de séparation de l'azote de l'air[30].

6.2/ Dans les traitements dépolluants :

On l'utilise pour l'élimination des substances toxiques surtout pour le traitement des eaux industrielles et des eaux potables [30].

Une fois saturés, les charbons actifs peuvent être régénérés par des traitements de désorption à la vapeur d'eau et éventuellement réactivés.

7/ RÉGÉNÉRATION DU CHARBON ACTIF :

Le charbon actif est un produit relativement coûteux, c'est pourquoi il est très souvent régénéré. Il existe quatre méthodes de régénération :

7.1/ Régénération à la vapeur :

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon.

7.2/ Régénération thermique :

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. Dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800°C au sein d'une atmosphère contrôlée.

C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant elle a quelques désavantages :

Très coûteuse avec l'achat de plusieurs fours, il y a une perte de charbon de l'ordre de 7-10%. L'utilisation de fours électriques réduit ces pertes [33].

7.3/ Régénération chimique :

Procédé utilisant un solvant utilisé à une température de 100°C et avec un pH important. L'utilisation de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbons (environ 1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération [33].

7.4/ Régénération biologique :

Bien que le procédé de la régénération biologique soit remis en question, le fait expérimental demeure : en conditions aérobies, les bactéries sont capables de minéraliser la matière organique du charbon [33].

CHAPITRE IV

**GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX
LOURDS**

(LE CHROME)

1/ INTRODUCTION :

Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux, l'accent est mis, ces dernières années sur les micropolluants métalliques, plus précisément, sur les métaux lourds. Ces éléments, souvent considérés comme peu toxiques par rapport à un certain nombre de composés organo-halogénés présentent toutefois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradables.

En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés, c'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement [43].

L'industrie reste dans sa quasi-totalité, le seul responsable des rejets de métaux lourds dans l'eau. La nécessité de réduire ces rejets n'est plus à discuter [44].

2/ DEFINITION :

On appelle "métal lourd" tout métal de densité supérieure à $5\,000\text{ Kg/m}^3$, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme [45].

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), et le plomb (Pb) [46]. Il serait par ailleurs d'usage aujourd'hui de parler de métaux toxiques et non de métaux lourds.

Les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- Tout métal dont la masse volumique dépasse $5\,000\text{ Kg/m}^3$.
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui de sodium ($Z=11$).
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques

Il y a certaines caractéristiques communes à l'ensemble des métaux lourds et qui les rendent dangereux pour les systèmes vivants :

- Les métaux lourds sont non biodégradables au cours du temps.
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques.

3/ LES SOURCES D'EMISSION :

Chaque année, une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines. Cette contamination à plusieurs origines :

❖ Sources d'origine naturelle :

Elles sont dues essentiellement aux éruptions volcaniques, aux météorites, à l'érosion des roches, aux infiltrations, ainsi qu'à la biolixiviation [47].

❖ Sources d'origine humaine :

Les principales origines des métaux lourds sont les secteurs industriels. Ils sont nombreux et variés. On pense immédiatement aux industries d'extraction et de traitement de ces métaux. Celles-ci rejettent en effet des eaux usées inévitablement chargées en métaux tel que : Le cadmium, le chrome, le cuivre, le zinc, le plomb, etc.

Elles sont cependant loin d'être les seules concernées et d'ailleurs différents secteurs de l'industrie chimique occupent une place de choix dans cette problématique des rejets métallifères avec par exemple, l'utilisation de catalyseurs métalliques est des procédés d'électrolyse pour la préparation du chlore et de la soude.

Les teneurs des principaux métaux lourds (valeurs moyennes des émissions) de sources naturelles et artificielles en (tonnes /an) dans le monde sont représentées dans le tableau 12.

Tableau 12 : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde [48].

Métal	Valeur moyenne des émissions des métaux (T/an)	
	Source naturelle	Source artificielle
Chrome (Cr)	44,000	30,77
Cuivre (Cu)	28,000	38,189
Nickel (Ni)	30,000	55,642
Plomb (Pb)	12,000	331,854
Zinc (Zn)	45,000	131,866

4/ PRINCIPALES INDUSTRIES DE REJETS DE METAUX LOURDS :

L'eau est évidemment un élément particulièrement important pour les polluants en général et les métaux lourds en particulier car l'eau va entraîner des réactions chimiques liées à l'acidité, l'alcalinité, la température, l'oxygénation...etc

Les principales industries responsables de ces effluents sont illustrées dans le tableau13.

Tableau 13 : Principales industries de rejets [48].

Types d'industries	Types de métaux rejetés
- Traitement de surface	chrome, cadmium, nickel, cuivre.....
- Production de peinture	zinc, cadmium, cuivre
- La tannerie	chrome
- Production d'insecticides et d'herbicides	cuivre, mercure, zinc, manganèse
- La fermentation	cuivre, zinc
- Les engrais	cadmium, cuivre, nickel, zinc, plomb
- Carburants	nickel, cuivre, cadmium, mercure, manganèse

5/ NORMES ET REGLEMENTATIONS :

Après s'être intéressés à la mesure en continu des polluants majeurs, les nouvelles réglementations se sont penchées sur les problèmes des métaux lourds. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvées pour certains [46].

❖ NORMES ALGERIENNES :

Le décret du dix juillet 1993, relatif aux rejets d'effluents liquides industriels [6] fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quant à l'émission de métaux lourds dans l'environnement. Les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30°C et un pH qui doit être compris entre 5,5 et 8,5.

Tableau 14 : Les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels [6].

Elément	Valeurs maximales (mg/l)
CN	0,1
Al	5
Cd	0,2
Cr ⁺³	3
Cr ⁺⁶	0,1
Fe	5
Mn	1
Hg	0,01
Ni	5
Pb	1
Cu	3
Zn	5
Phénols	0,5

6/ PROCEDÉS DE TRAITEMENT DES EAUX CHARGÉES EN METAUX LOURDS :

D'après le rapport 261 (2000-2001) de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques [49], les méthodes de traitement des eaux chargées en métaux lourds sont données dans les tableaux 15 et 16.

Tableau 15 : Méthodes de traitement des principaux métaux lourds [49].

Les métaux lourds	Les solutions de traitement
Arsenic - As Mercure - Hg Plomb - Pb Zinc - Zn Vanadium - V Argent - Ag Nickel - Ni Chrome III - Cr III Chrome VI - Cr VI Cadmium - Cd Cobalt - Co	Coagulation Filtres à sable Filtration Charbon Actif Préchloration Electrodialyse Echangeurs d'ions Osmose inverse Hautes concentration

Tableau 16: Efficacité des méthodes de traitement pour l'élimination des métaux lourds [4 9].

	Mercure	Argent	Plomb	Cuivre	Zinc	Nickel	Chrome	Cadmium	Cobalt	Vanadium
Préchloration	Améliore l'élimination de tous les métaux lourds									
Coagulation	*	***	***	***	**	**	-		-	*
Filtres à sable	***	***	***	***	***		-	***	-	
Échangeurs d'ions	**	**	***	**	**		***	***	**	**
Charbon actif	***	***	**	**	**	**	**	**	**	**

- : Pas d'effet / * : Peu d'effet / ** : Suffisant pour répondre aux normes en vigueur/ *** : Excellent

7/ GENERALITES SUR LE CHROME :

7.1/ Origine et caractéristiques:

Le chrome a été découvert vers 1797 par **Nicolas-Louis Vauquelin**, professeur de chimie à l'école des mines de Paris. Il le tira d'échantillons de minerai « le plomb rouge ». L'étymologie du mot vient du grec chroma signifiant couleur.

C'est un métal gris-acier qui résiste aux agents corrodants ordinaires. Le métal pur a une couleur bleutée. Il est le septième élément le plus abondant sur terre, identifié dans plus de 40 minéraux de la croûte terrestre. La majorité du chrome trouvé dans les roches est trivalent [50].

Le chrome (Cr) dont le poids atomique relatif est de 52.0 fait partie de la quatrième période avec un numéro atomique $Z = 24$, et du sixième groupe pour les six électrons de valence qu'il comporte.

Il peut prendre plusieurs états d'oxydation ; le chrome trivalent (Cr^{+3}) et le chrome hexavalent (Cr^{+6}) sont les plus communs en milieu naturel [51].

Tableau 17 : Principales caractéristiques physico-chimiques du chrome [52].

caractéristiques	valeur
Masse atomique relative	51,9961
Nombre d'oxydation	+3 ou +6
Rayon atomique	1,249 Å
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4 s ¹
Etat physique (20°C)	solide
Point de fusion	1907 °C
Point d'ébullition	2671 °C

7.2/ Réactivité du cation Cr^{+3} :

Les dérivés de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique ou dichromique sont les deux sels stables. L'oxyde chromique en solution donne du chrome à l'état de cation trivalent (Cr^{+3}), qui sous l'action de divers oxydants se transforme aisément en chrome hexavalent et donne des anions chromiques tels les ions chromates (CrO_4^{2-}) et dichromates ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Les couleurs vertes et violettes correspondent aux solutions de sels de chrome trivalent.

7.3/ Principales utilisations :

Le chrome est utilisé comme catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac, dans la fabrication d'aciers chromés, d'aciers inoxydables et d'alliages ainsi que pour le chromage galvanique. Des complexes organiques sont utilisés comme colorants de développement dans la photographie couleur, et des dérivés inorganiques du chrome sont utilisés comme pigments. Les sels de chrome (VI) connaissent une très large utilisation dans les produits de conservation du bois et la tannerie [53].

Les sels de chrome trivalent sont les agents de tannage les plus largement utilisés dans le monde pour la transformation des peaux brutes en cuir. Le cuir tanné au chrome a été utilisé durant un siècle pour la fabrication des produits de consommation tels que les vêtements, les gants, les chausseurs, l'ameublement, la tapisserie pour automobile, ainsi que les divers articles personnels en cuir.

Le processus de fabrication du cuir génère des déchets liquides et solides contenant du chrome (III). Cette activité de fabrication et ses sous-produits nous poussent à poser des questions sur leur impact sur l'environnement et le genre humain [54].

7.4/ Tannage

Le tannage est l'étape la plus importante dans la production du cuir. C'est un traitement chimique qui s'effectue à l'aide de solutions tannantes à base de chrome. Il est réalisé dans un milieu aqueux et dans des foulons [54]. Son but est de traiter les peaux qui proviennent des abattoirs à l'état salé et/ou séché pour les transformer en un produit non putrescible.

Les produits qui sont capables de se fixer aux peaux pour réaliser le tannage sont nombreux et divers. Ils peuvent être classés en trois groupes :

- Tannins végétaux (Mimosa, châtaigné, quebracho...)
- Tannins minéraux (chrome, fer, aluminium, zirconium, sous forme de sels)
- Autres tannins organiques (formaldéhyde, tannins synthétiques, huiles de poisson...)

Les sels de chrome sont les plus largement utilisés de nos jours. Le procédé inventé au début du XX^{ème} siècle utilise les sels en poudre d'hydroxysulfate de chrome (III), qui seuls possèdent les propriétés tannantes du collagène de la peau [54].

7.5/ Impact sur l'environnement :

Malgré des recherches étendues dans les laboratoires à travers le monde aucune alternative satisfaisante au tannage au chrome n'a été trouvée ou est probable de l'être dans un futur proche. Ainsi les sels de chrome qui ne sont pas fixés sur le collagène lors du procédé de tannage sont déchargés en tant qu'effluents dans l'environnement notamment l'eau et le sol.

- **L'eau :** Il a été estimé qu'avec les méthodes traditionnelles de tannage, de 4 à 9,5 g de chrome (calculés en Cr_2O_3) par tonne de peau ne sont pas chimiquement fixés durant le procédé s'il n'est pas réalisé avec un système de tannage approprié. Deux tiers (2/3) sont rejetés dans l'effluent liquide au stade de tannage. Il a été montré que lorsque le chrome est maintenu sous forme insoluble (pH neutre ou alcalin) la toxicité de la boue activée ne pouvait pas être détectée [54], mais en présence d'oxydants comme le H_2O_2 , qui se forme photochimiquement dans les eaux de surface, le Cr (III) est transformé en Cr (VI) toxique traversant facilement les membranes biologiques. Les limites largement utilisées dans le monde fixant la teneur réglementaire en chrome III qui peut être déchargée à la surface de l'eau varient entre 0,5 et 15 mg/l [54].

7.6/ Conclusion

Les sels de chrome (III) sous forme d'hydroxysulfates, restent des agents de tannage irremplaçables à cause de leur utilisation simple et la qualité qu'ils confèrent au cuir.

Les études, connues aujourd'hui, concluent que le cuir tanné au chrome (III) ne produit pas d'effets toxiques sur le consommateur. En outre, concernant la flore et la faune, une accumulation élevée dans l'environnement, doit être évitée. C'est pourquoi les tanneurs concentrent leurs efforts sur l'application des technologies propres et des procédés pour le recyclage des effluents et des déchets solides contenant du chrome (III) [54].

1/ MATIERE PREMIERE :

Le grignon d'olive utilisé dans cette étude est issu de la variété Bouchouk, il est collecté en 2005 dans la région de LAKHDARIA (Bouira).

2/ PREPARATION DU CHARBON ACTIF DE GRIGNON D'OLIVE VALORISE (CAGV) :

Le grignon d'olive collecté (épuisé) est transformé en charbon actif en subissant les opérations chimiques et physiques comme indiqué sur le schéma suivant. Certaines des conditions opératoires ont été optimisés, d'autres sont basées sur des travaux récents.

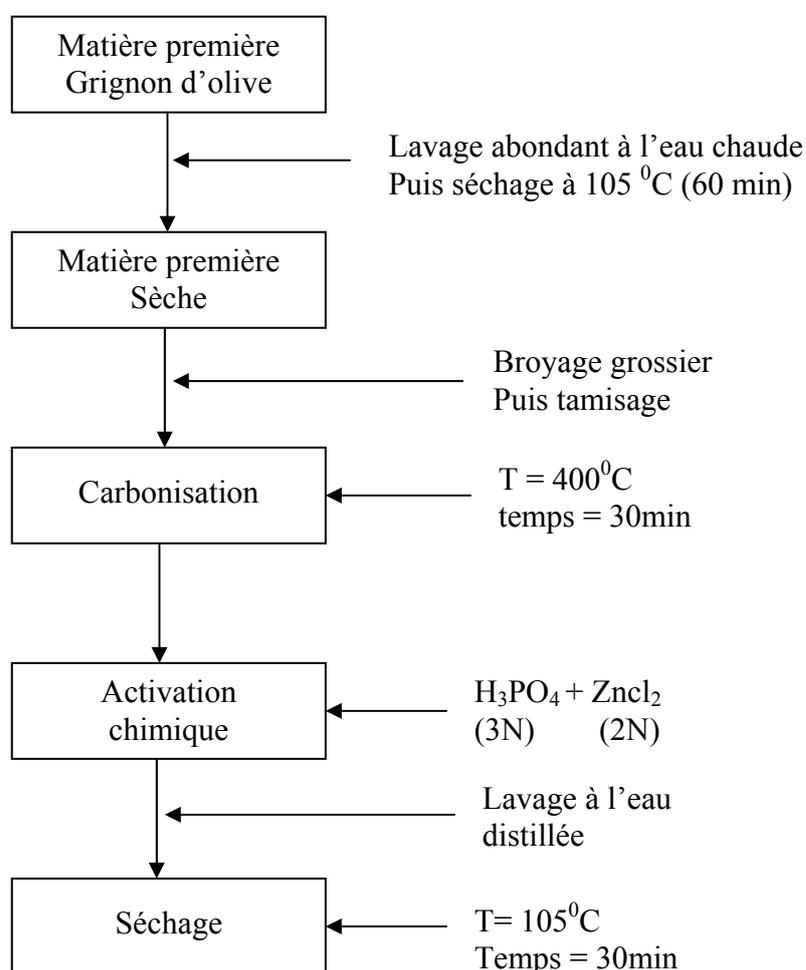


Figure 13 : Protocole opératoire d'obtention du CAGV

2.1/ Préparation de la matière première :

Les grignons d'olives collectés sont lavés à l'eau chaude afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire. Puis on procède au rinçage avec de l'eau distillée. Enfin, on leur fait subir un séchage à 105⁰C pendant une durée de 1 heure.

2.2/ Carbonisation :

La matière première ainsi lavée et séchée subit un broyage grossier avec un broyeur électrique. Le mélange obtenu est ensuite carbonisé à une température de 400°C dans un four à moufle pendant une durée déterminée préalablement et qui est de 30 minutes.

A ce stade, il se produit une modification du matériau grâce à des réactions chimiques multiples et complexes et qui permettent de donner un charbon presque pur.

2.3/ Activation chimique :

Une fois carbonisé, le mélange subit un tamisage grâce à une pile de tamis de laboratoire de différentes ouvertures de mailles (200 μ - 400 μ - 1000 μ)

Le choix de la granulométrie désirée étant fait (400-1000 μ). On fait subir à ce charbon une opération très importante qui est l'activation chimique aux moyens d'agents activants appropriés et selon différentes proportions. Notre choix s'est incliné sur le mélange acide phosphorique H₃PO₄ (3N) et le chlorure de Zinc ZnCl₂(2N) en raison de leur caractère déshydratant.

Le mélange charbon actif /agent activant est introduit ensuite dans un ballon muni d'un réfrigérant. On soumet l'ensemble à une agitation thermique en le laissant bouillir pendant 03 heures (température environ 100⁰C). Le dispositif d'activation utilisé est illustré dans la figure 14.



Figure 14 : Dispositif d'activation du CAGV

2.4/ Lavage :

Après refroidissement, le charbon actif (CAGV) est lavé ensuite abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès d'agent activant ainsi que la fraction soluble des cendres et ce en mesurant le pH après chaque lavage jusqu'à obtention d'un pH neutre (~7).

2.5/ séchage :

Le charbon actif proprement dit est ensuite séché à une température de 105⁰C pendant 30min.

3/ CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF VALORISE (C A G V) :

3.1/ Taux d'humidité :

C'est le rapport, exprimé en pourcentage du poids de l'eau contenue dans le charbon, au poids du même matériau sec.

Mode opératoire : On pèse 5g de charbon actif qu'on introduit dans un creuset en céramique, soit (m_1) la masse du charbon actif mis dans le creuset. On place ensuite l'échantillon dans une étuve (ou four) à 120⁰C pendant environ 04 heures. On pèse de nouveau l'échantillon, soit (m_2) la masse du charbon actif sans le creuset (creuset préalablement pesé). Le taux d'humidité est donné par la relation :

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (\%)$$

3.2/ Taux de cendres :

Il permet de connaître la part de matière organique qui entre dans la composition du charbon actif et doit être le plus bas possible.

Mode opératoire : on pèse un gramme de charbon sec et on l'introduit dans un creuset à calcination, soit p1 le poids du charbon actif mis dans le creuset. On place ensuite le creuset dans un four à 600⁰C pendant 45 min. Après refroidissement, on pèse à nouveau le creuset, soit p2 le poids des cendres dans le creuset. On exprime le taux de cendres par l'équation :

$$\%C = (p2 / p1) * 100$$

3.3/ Mesure du pH :

Le pH est une notion qui permet de façon commode et précise de désigner le caractère acide, basique ou neutre d'une solution.

Mode opératoire : Dans un ballon muni à un réfrigérant, on met une masse de charbon actif non activé (2 g), à laquelle on ajoute de l'eau. On procède ensuite à un chauffage à reflux pendant 30min puis au refroidissement. Le pH de la suspension est mesuré à l'aide d'un pH-mètre.

3.4/ Volume des pores :

Le volume total des pores est calculé à partir du volume d'azote adsorbé à P/P0 maximum.

3.5/ Surface spécifique :

On utilise l'isotherme d'adsorption désorption de l'azote à 77 k, construite à l'aide d'un sorptiomètre automatique (Quantachrome NOVA 2000c), pour caractériser la texture interne du charbon actif. La théorie repose sur l'hypothèse d'une adsorption multi moléculaire due à des liaisons faibles du type VAN DER WAALS.

L'énergie d'adsorption d'une molécule sur la surface est différente de celle d'une molécule située sur la deuxième couche. Le calcul permet d'établir l'équation BET de l'isotherme d'adsorption :

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \frac{p}{p_0}$$

V : volume de gaz adsorbé à la pression p/p₀

V_m : volume de gaz nécessaire pour couvrir la surface d'une monocouche

C : facteur proportionnel à la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de liquéfaction.

3.6/ Granulométrie :

L'analyse granulométrique effectuée sur l'échantillon de charbon actif valorisé de gamme 400 ≈ 1000μ_a a été réalisée sur granulomètre à laser de type MASTERSIZER au laboratoire de géologie du centre de recherche et de développement de SONATRACH de Boumerdes.

La granulométrie laser est une technique basée sur la diffraction de la lumière. Elle permet d'une part la mesure de la taille des particules (ou leurs rayons) et d'autre part la détermination de la fréquence statistique en fonction de leur taille (annexe 2).



Figure 15 : Appareil BET

Distribution : volume

Densité = 1.000 g/cm³

Concentration = 0.5488 % vol



Figure16 : Granulomètre laser

3.7/ Porosité :

La porosité est l'un des paramètres les plus importants intervenant dans le phénomène de l'adsorption. En ce qui concerne notre étude, la détermination de la porosité de notre CAGV a été réalisée via le microscope électronique à balayage (MEB) de marque PHILIPS XL 20 au niveau du CRD pour voir la forme des pores et leurs diamètres respectifs.

Le MEB est une technique microscopique qui donne la microstructure d'un matériau en trois dimensions. L'échantillon métallisé placé dans un plot est bombardé par un flux d'électrons qui restituent les détails de la structure des pores à divers grossissements allant jusqu'à 50 000 fois.



Figure 17 : Microscope à balayage électronique

3.8/ Analyses structurales :

3.8.1/ Analyse élémentaire :

L'analyse élémentaire du CAGV a été réalisée en mode CNHS au niveau du centre de recherche CRD de Boumerdes sur l'Elementar Analysensysteme GmbH VarioEL. L'échantillon subit une combustion au cours de laquelle il y'a libération des éléments C, N, H, S, sous forme de gaz

3.8.2/ Analyse par diffraction X :

Les essais ont été réalisés grâce à l'utilisation d'un appareil PANalytical X'Pert PRO. Les échantillons préparés sont soumis à un faisceau de rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines selon la loi de Bragg. $n \lambda = 2 d \sin\theta$

Dans la diffraction X, les rayons X sont diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines, en effet il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin.



Figure 18 : Diffractomètre rayons X

3.8.3/ Analyse par fluorescence X :

Différents essais ont été réalisés au niveau du CRD, sur un spectromètre de fluorescence X de marque BRUKER- AXS type SRS 3400. L'échantillon réduit en poudre et préparé (perle boratée) est soumis à une source de rayonnement X secondaire de fluorescence caractéristique de sa composition chimique. Le spectre obtenu dépend très peu de la combinaison chimique dans laquelle se trouve l'élément.

3.8.4/ Analyse structurale par spectroscopie I R T F :

- La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales. Elle permet l'identification des groupements fonctionnels (annexe 4).
- Les analyses de spectroscopie I.R ont été effectuées au centre de recherche et de développement CRD de Boumerdes à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type " Nicolet 560 FTIR" couplé à un ordinateur digital permettant le tracé des spectres entre $[4000 \text{ et } 400 \text{ cm}^{-1}]$.



Figure 19: Spectrophotomètre infrarouge

3.9 / Etude des propriétés acido-basiques :

- Pour connaître les propriétés acido-basiques, une étude par pH métrie a été effectuée sur le CAGV mis dans l'eau distillée en fonction du temps.
- Les mesures de pH ont été prises sur pH-mètre EUROMATEST type CG825.

Mode opératoire :

Une masse de 1g de CAGV est introduite dans 150 ml d'eau distillée. Le mélange est homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique. L'électrode du pH-mètre est plongée dans la suspension et les lectures sont effectuées périodiquement après chaque 10 minutes.

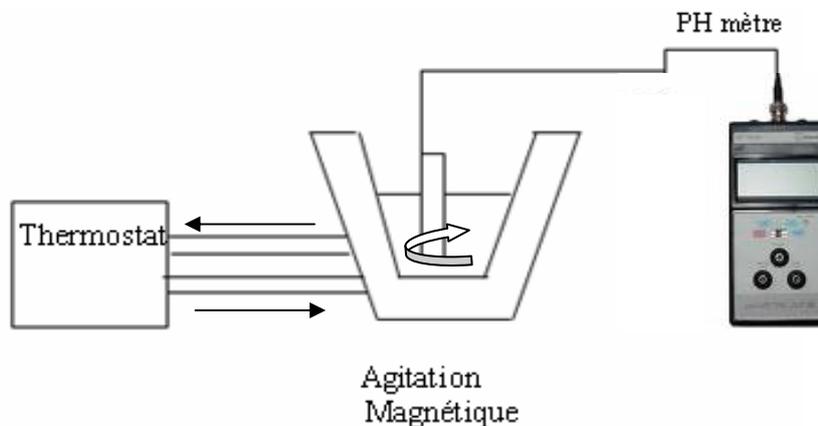


Figure 20 : Montage de pH mètre

4/ ETUDE DE LA CAPACITE D'ADSORPTION DU CHARBON ACTIF VALORISE:

Après la caractérisation physico-chimique du CAGV, il est intéressant de mettre en oeuvre ses performances dépolluantes vis-à-vis de certains polluants que l'on trouve habituellement dans les eaux résiduaires industrielles.

Comme essais élémentaires, nous avons choisi comme molécules polluantes types : le phénol, l'Iode et le bleu de méthylène (FINAD). Ensuite, nous avons opté pour l'adsorption d'un sel de chrome, largement rejeté dans l'eau au niveau de l'unité de la tannerie de Réghaia (Alger).

Ces essais, ont été réalisés dans leur majeure partie au niveau des laboratoires de recherche de la faculté sciences de l'ingénieur. Le dispositif expérimental utilisé est illustré dans la figure 21.



Figure 21 : Dispositif d'adsorption

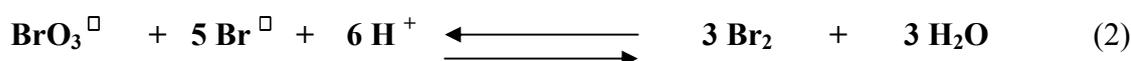
4.1/ ESSAI D'ADSORPTION DU PHÉNOL :

4.1.1/ l'indice du phénol :

La technique repose sur la réaction de substitution du (**Br**) Brome moléculaire sur le Phénol selon la réaction suivante :



Le brome libre peut se former par la réaction rapide entre le bromate et le bromure de potassium en milieu acide selon la réaction suivante :



La réaction du brome ainsi libéré sur le Phénol peut être observée par la disparition progressive de la coloration jaune de la solution (3). Cependant, l'imprécision relative de ce titrage fait que le brome libre restant en excès est éliminé des ions iodures (KI) d'après la réaction suivante :



L'iode libéré par cette réaction est dosé par une solution titrée de thiosulfate en présence d'une solution d'empois d'amidon (indicateur).



Mode opératoire:

Dans un erlenmeyer, on met 1g de charbon actif préparé. On ajoute ensuite 200 ml de la solution du Phénol à 200 mg/l en agitant environ 30 min. Après agitation. On procède ensuite à la filtration de l'échantillon pour la séparation des deux phases.

Au filtrat contenant normalement la quantité du Phénol n'ayant pas été adsorbée par le charbon actif, on met 10 ml de HCl concentré puis progressivement une solution de bromure - bromate de potassium jusqu'à l'apparition d'une coloration jaune qui disparaîtra par la suite. Le précipité blanc obtenu durant cette opération (tribromophénol) est récupéré par filtration puis lavé à l'eau distillée.

Dans le filtrat ainsi obtenu, on ajoute 8 ml de solution de KI (12,5 %) en agitant pendant environ deux minutes. On dose par la suite l'iode libre selon la méthode classique en présence d'amidon avec le thiosulfate de sodium.

Evaluation de l'indice de Phénol :

$$\text{I.I} = \left[\frac{[(V_t - V_e) \cdot 0,0127]}{p} \right] \cdot 1000$$

$(V_t - V_e)$: différence des résultats du titrage à l'essai blanc et à l'essai avec le charbon actif (en ml de thiosulfate 0,1 N).

p : poids du charbon actif (exprimé en g).

0,0127 : nombre de grammes d'iode correspondant à 1 ml de thiosulfate à 0,1 N.

1000 : correspond à la conversion de grammes en milligrammes.

4.1.2/ Etude de la cinétique d'adsorption du phénol sur CAGV en fonction des concentrations initiales :

Dans cette manipulation et pour chaque concentration nous avons utilisé le même dispositif (Figure 21). Une masse de 1g de charbon actif valorisé est introduite au fond d'un ballon muni d'une ampoule à Brome dans laquelle on introduit 100ml de la solution à analyser. Le dispositif est relié à une pompe qui assure le vide à l'intérieur du ballon 10 min avant l'essai, et est soumis à une agitation tout au long de nos manipulations.

Après chaque 30 minutes, nous arrêtons l'agitation, nous procédons à un prélèvement et nous mesurons la densité optique par spectroscopie dans le domaine de l'ultra-violet ($\lambda=270\text{nm}$). Ces densités optiques nous permettent de calculer les concentrations résiduelles via les courbes d'étalonnage tracées pour chaque concentration initiale (Annexe 5). Ces concentrations sont déterminées pour suivre l'évolution du taux d'adsorption du phénol sur **CAGV** et ainsi juger du temps nécessaire à l'établissement d'un équilibre.

4.1.3/ Isothermes d'adsorption :

Dans cette partie, la réalisation de l'adsorption a été faite en suspension en système batch. Dans six flacons différents on fait varier la masse du CAGV dans 100 ml de solution synthétique de phénol, les conditions expérimentales sont les suivantes :

- pH = 6.95,
- température ambiante,
- temps d'agitation = 2h,
- concentration initiale = 100 mg/l de phénol.

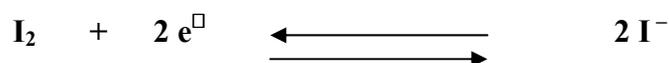
4.2/ ESSAIS D'ADSORPTION DE L'IODE :

4.2.1/ Indice d'iode :

L'adsorption de l'iode aqueux est utilisée pour l'évaluation de la capacité d'adsorption du charbon actif. L'indice d'iode (iodine number) est la quantité d'iode en mg adsorbée par 1g de charbon actif quand la concentration d'iode dans la solution résiduelle (filtrat) est de 0,02 N à partir de 100 ml d'une solution à 0,1 N.

Et pour des charbons actifs destinés à des applications en traitement des eaux, l'indice d'iode représente la quantité de charbon (exprimé en mg) adsorbée par 100g de charbon, séché à 105°C et passant entièrement au tamis de 1000 et 400 μm .

La méthode analytique adoptée repose sur la technique volumétrique (iodométrique). Elle repose sur des phénomènes redox liés à la transformation de I_2 en I^- ou inversement. L'iode élémentaire est réduit en I^- selon la réaction suivante :



Mode opératoire:

Dans un erlenmeyer de 250 ml, on met 1g de charbon actif. On y ajoute 10 ml de HCl à 5 % en agitant et chauffant jusqu'à ébullition pendant une minute, puis on laisse refroidir. Ce traitement augmente la mouillabilité du charbon.

Dans un second temps, 100 ml d'une solution d'iode 0,1 N sont mis dans l'erlenmeyer avec agitation pendant 30 mns. Après, on filtre immédiatement et on dose l'iode dans le filtrat en présence de quelques ml d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la coloration bleue. Ensuite, on dose l'iode libre par le thiosulfate.

Evaluation de l'indice d'iode :

$$I.I = \left[\frac{(V_t - V_e) \cdot 0,0127}{p} \right] \cdot 1000$$

$(V_t - V_e)$: différence des résultats du titrage à l'essai blanc et à l'essai avec le charbon actif (en ml de thiosulfate 0,1 N).

p : poids du charbon actif (exprimé en g).

0,0127 : nombre de grammes d'iode correspondant à 1 ml de thiosulfate à 0,1 N.

1000 : correspond la conversion de grammes en milligrammes.

L'indice d'iode renseigne sur la capacité adsorptive du charbon actif (sa microporosité).

4.2.2/ Etude de la cinétique d'adsorption de l'iode sur le CAGV en fonction des concentrations initiales :

On opère dans les mêmes conditions que précédemment mais la méthode de dosage diffère puisqu'on passe de la spectroscopie UV à une méthode analytique qui repose sur la technique volumétrique (Iodométrie).

Cette méthode repose sur des phénomènes redox liés à la transformation de I_2 en I^- ou inversement.

4.3/ ESSAIS D'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE :

4.3.1/ Etude de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur CAGV pour différentes concentrations initiales :

Dans cette manipulation et pour chaque concentration, nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour l'iode et le phénol. Les prélèvements ont été faits périodiquement chaque

demi-heure et la mesure de la densité optique a été faite par spectroscopie d'adsorption moléculaire dans le domaine du visible ($\lambda = 664\text{nm}$).

Les mesures de la concentration résiduelle ont pour objectif l'étude de l'évolution du taux d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif afin d'obtenir le temps nécessaire de l'établissement d'un équilibre.

4.4/ ESSAIS D'ADSORPTION DU CHROME :

4.4.1/ Etude de la cinétique d'adsorption du chrome sur CAGV en solution synthétique et en solution vraie :

On opère dans les mêmes conditions que pour les autres solutions (Iode, phénol, bleu de méthylène), sur une solution synthétique de 100 mg/l et une solution vraie (eau de tannage) de même concentration et en milieu acide. On procède ensuite au dosage du chrome résiduel par spectrométrie d'adsorption atomique (SAA), sur un spectromètre SOLAAR M séries AA du laboratoire de recherche (LMMC) de la faculté des sciences de l'ingénieur.

Cette technique permet de doser dans pratiquement toute sorte d'échantillon, un ou plusieurs éléments pré-définis choisis dans une liste contenant environ 70 métaux et non métaux. Elle se base sur le phénomène nommé absorption par résonance dans les gaz où la concentration est reliée à l'intensité de l'absorption selon la loi de Beer-Lambert.



Figure 22 : Spectromètre d'absorption atomique.

Les mesures de la concentration résiduelle ont pour objectif l'étude de l'évolution du taux d'adsorption du chrome sur charbon actif afin d'obtenir le temps nécessaire de l'établissement d'un équilibre.

1/ CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF VALORISE (C A G V) :

1.1/ Analyses physico-chimiques

Après avoir obtenu le charbon actif proprement dit, on procède à sa caractérisation via une série d'analyses physico-chimiques dont certains résultats sont donnés dans le tableau suivant et comparés à un charbon actif type d'origine végétale:

Tableau 18 : Comparaison du CAGV et d'un CA type

Propriétés	Valeurs	
	CAGV	CA type
Humidité (%)	4	< 5
Taux de cendres (%)	13	< 10
pH à 20°C	8,42	variable
Surface spécifique (m ² /g)	635	600 - 1200
Volume des pores (ml/g)	0,62	0,49 – 0,96

- Une humidité de 4 % se situant dans la norme (< 5%),
- Un taux de cendres de 13 % légèrement supérieur à la norme (< 10%),
- Un pH légèrement basique avant activation (8,42) qui devient neutre après traitement avec H₃PO₄ et ZnCl₂ (~ 7).
- Une surface spécifique satisfaisante de 635.6 m²/g (norme de 600-12000 m²/g).
- Un volume des pores de 0.62 ml/g s'approchant de celui d'un CA type (1 ml/g).

Quant aux autres analyses physico-chimiques, elles sont commentées ci-joint :

Granulométrie : les résultats de cette analyse révèlent un charbon de granulométrie homogène se situant dans la marge 400 à 1000 μm comme le montre le tableau 19 et la figure 23

$$D [3,2] = 245,83 \mu\text{m}$$

$$D [4,3] = 488,84 \mu\text{m}$$

$$D (v, 0,1) = 261,19 \mu\text{m}$$

$$D (v, 0,5) = 501,82 \mu\text{m}$$

$$D (v, 0,9) = 710,02 \mu\text{m}$$

Tableau 19 : Résultats de l'analyse granulométrique sur CAGV

Taille (µm)	Volume cumulé						
0,05	0,00	0,67	0,00	9,00	0,24	120,67	5,86
0,06	0,00	0,78	0,00	10,48	0,31	140,58	5,98
0,07	0,00	0,91	0,00	12,21	0,40	163,77	6,18
0,08	0,00	1,06	0,00	14,22	0,50	190,80	6,66
0,09	0,00	1,24	0,01	16,57	0,61	222,28	7,73
0,11	0,00	1,44	0,01	19,31	0,75	258,95	9,83
0,13	0,00	1,68	0,02	22,49	0,91	301,68	13,56
0,15	0,00	1,95	0,03	26,20	1,10	351,46	19,73
0,17	0,00	2,28	0,04	30,53	1,34	409,45	29,48
0,20	0,00	2,65	0,05	35,56	1,66	477,01	44,14
0,23	0,00	3,09	0,06	41,43	2,08	555,71	62,46
0,27	0,00	3,60	0,07	48,27	2,60	647,41	80,79
0,31	0,00	4,19	0,08	56,23	3,21	754,23	94,50
0,36	0,00	4,88	0,10	65,51	3,88	878,67	100,00
0,42	0,00	5,69	0,12	76,32	4,54		
0,49	0,00	6,63	0,15	88,91	5,11		
0,58	0,00	7,72	0,19	103,58	5,55		

10 % de l'échantillon a une taille inférieure à 261,19 µm.

50 % de l'échantillon a une taille inférieure à 501,82 µm.

90 % de l'échantillon a une taille inférieure à 710,02 µm.

$$CU = \frac{D(50)}{D(10)} = \frac{501,82}{261,19} = 1,92.$$

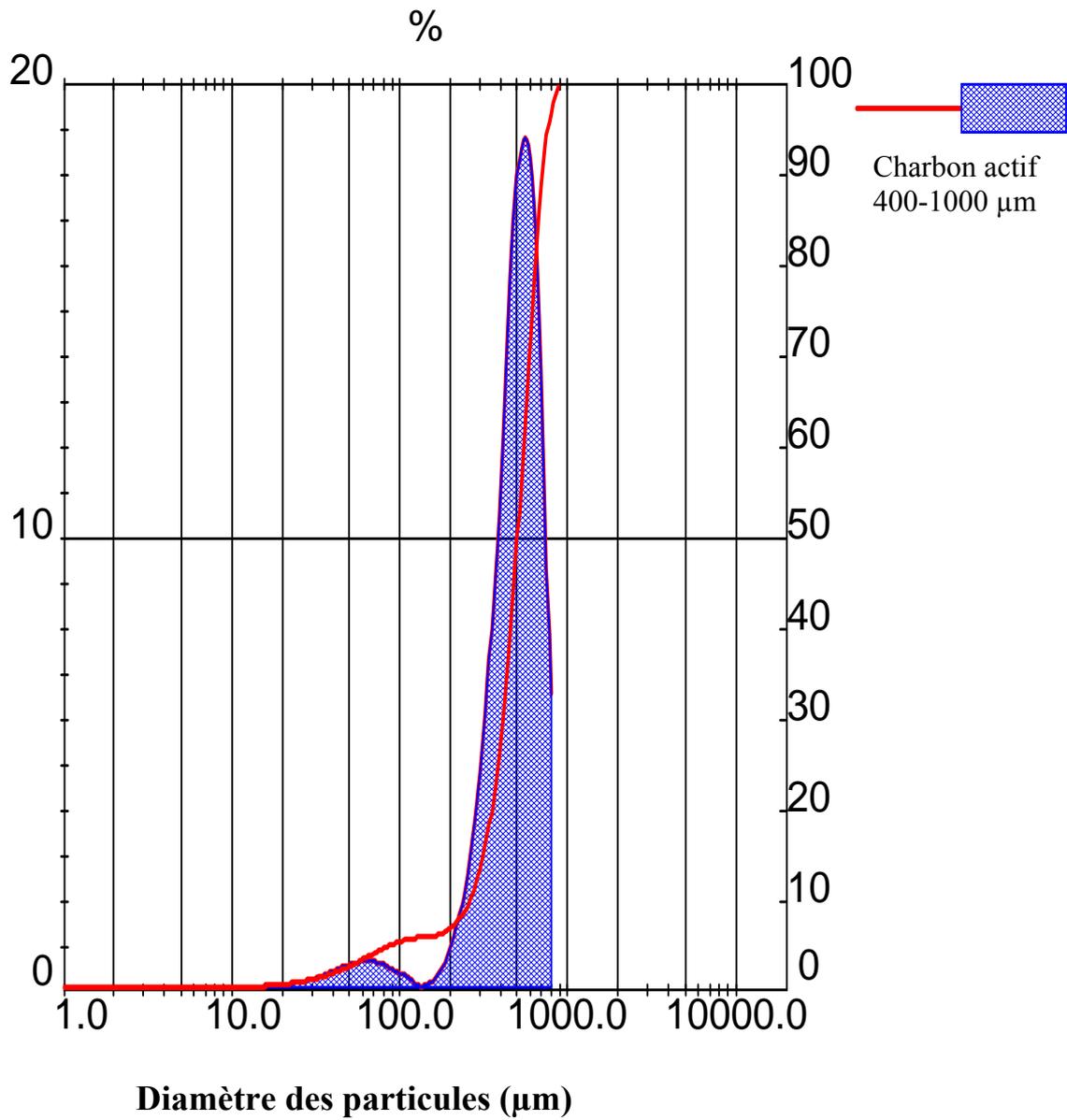
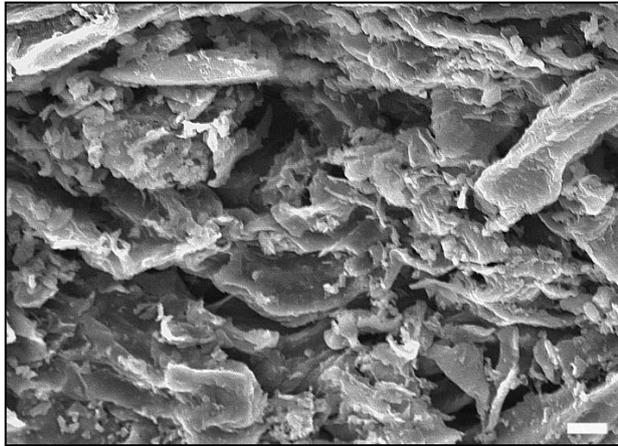
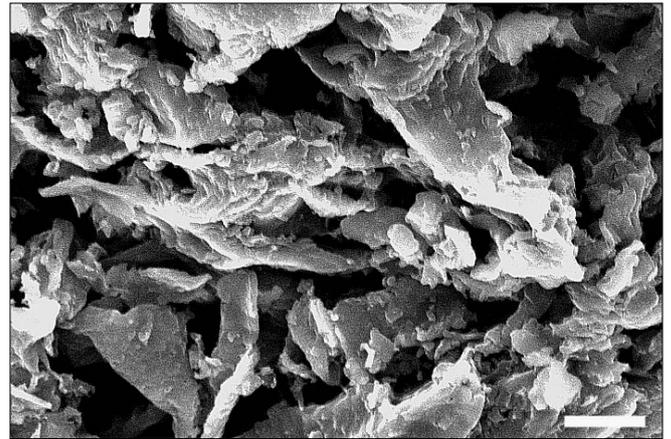
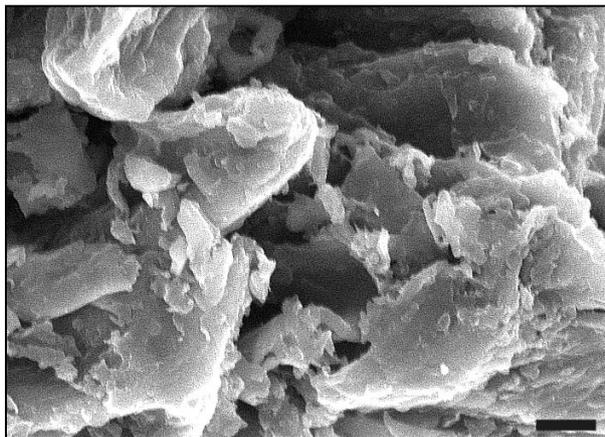
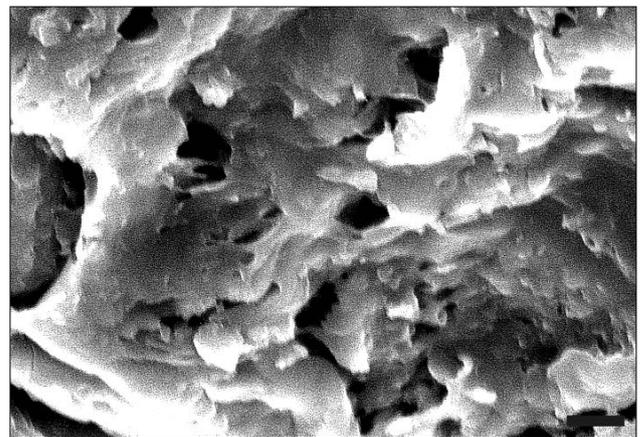


Figure 23 : Répartition des grains du CAGV en fonction de leur diamètre.

Porosité :

Les photographies (1,2, 3, 4) montrent les différents états de cette porosité. Elle est de forme et de diamètres variés constituée essentiellement de micropores et de mésopores, ce qui est confirmé plus loin par le type d'isotherme obtenu (type I).

**P1x774 (20 μm)****P2x1450 (20μm)****P3x2204 (10μm)****P4 x 4276 (5μm)****Figure 24 : Photographie au M.E.B du CAGV.**

1.2/ Analyses structurales :

1.2.1/ Analyse élémentaire :

Les pourcentages de ces éléments sont illustrés dans le tableau 19.

Tableau 20 : Analyse élémentaire du CAGV.

Eléments	Pourcentage (%)	Surface du pic (UI)	Valeur à blanc	Facteur de correction
N	1,314	4453	0	1.0000
C	91,52	58764	0	1.0000
S	13,40	3854	0	1.0000
H	9,437	6511	0	1.0000

Les résultats expérimentaux obtenus montrent la présence d'une partie organique avec la prédominance du carbone (91,52%), ceci est conforme aux matériaux adsorbants, ainsi que d'autres éléments tels : S(13,40%), H (9,43%) et N (1,314%), détecté en mode CNHS. Par ailleurs, la composition de l'élément oxygène sera mise en évidence par la Fluorescence X et la IRTF.

1.2.2/ Analyse par diffraction X :

Le diffractogramme obtenu montre l'existence de deux phases :

-L'une amorphe.

-L'autre cristalline constituée essentiellement de quartz et de calcite.

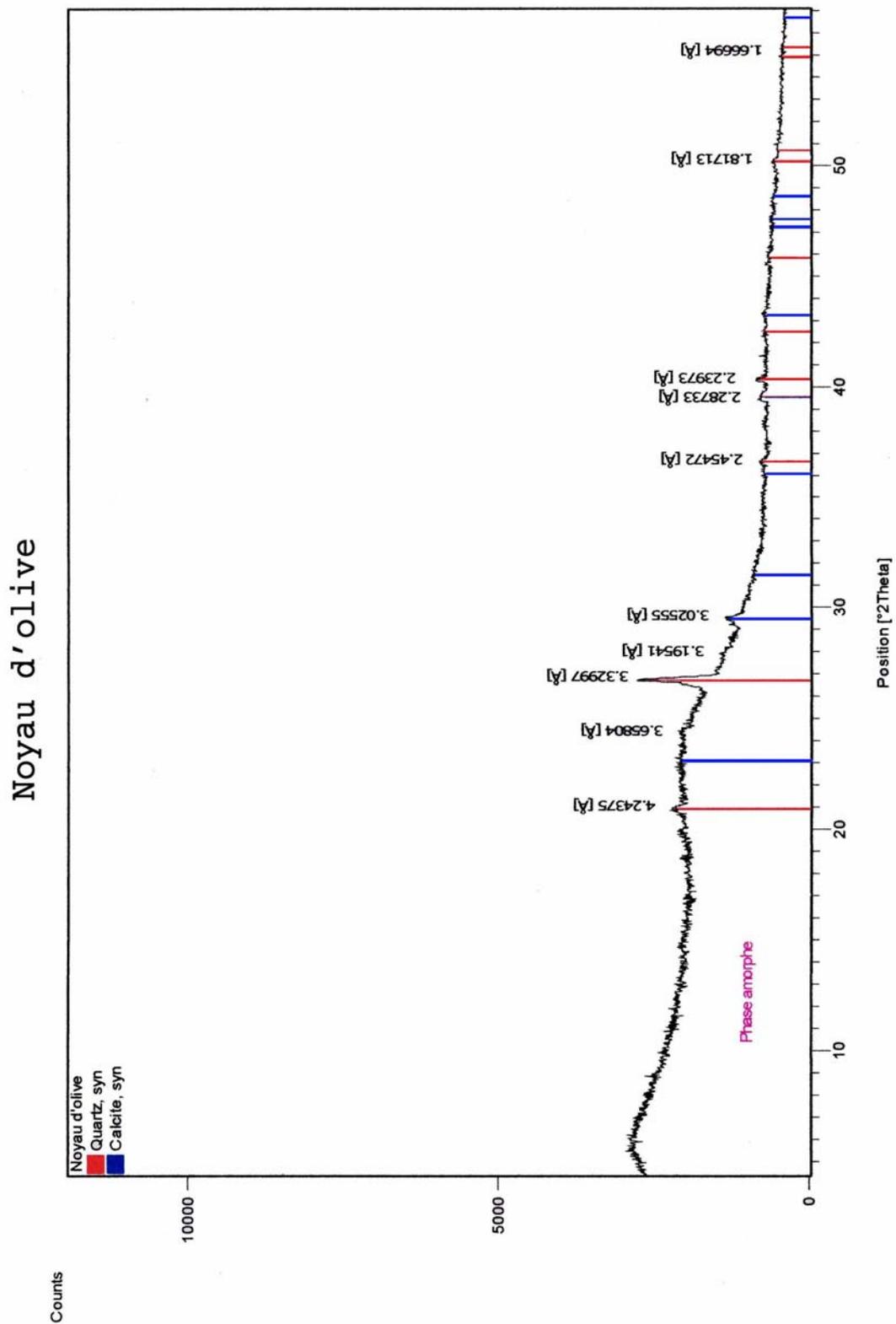


Figure 25 : Diffractogramme du CAGV.

1.2.3/ Analyse par fluorescence X :

Le spectre obtenu montre que le CAGV est riche en d'autres éléments tels que le Fe, le Cu, le Ca, le K ... Par ailleurs, les pourcentages de ces éléments et leurs formules chimiques sont illustrés dans le tableau 20.

Tableau 21 : Résultats de l'analyse par fluorescence X du CAGV.

Eléments	Pourcentage (%)	Eléments	Pourcentage (%)
CO ₂	93,6	CuO	0,0750
K ₂ O	1,44	Cl	0,0512
SiO ₂	1,27	MinO	0,0191
CaO	1,23	TiO ₂	0,0181
P ₂ O ₅	1,15	ZnO	0,0133
Fe ₂ O ₃	0,437	Cr ₂ O ₃	0,00801
SO ₃	0,345	Effet Compton	0,22
MgO	0,328	Effet Rayleigh	0,27
Al ₂ O ₃	0,104	Total	100,10

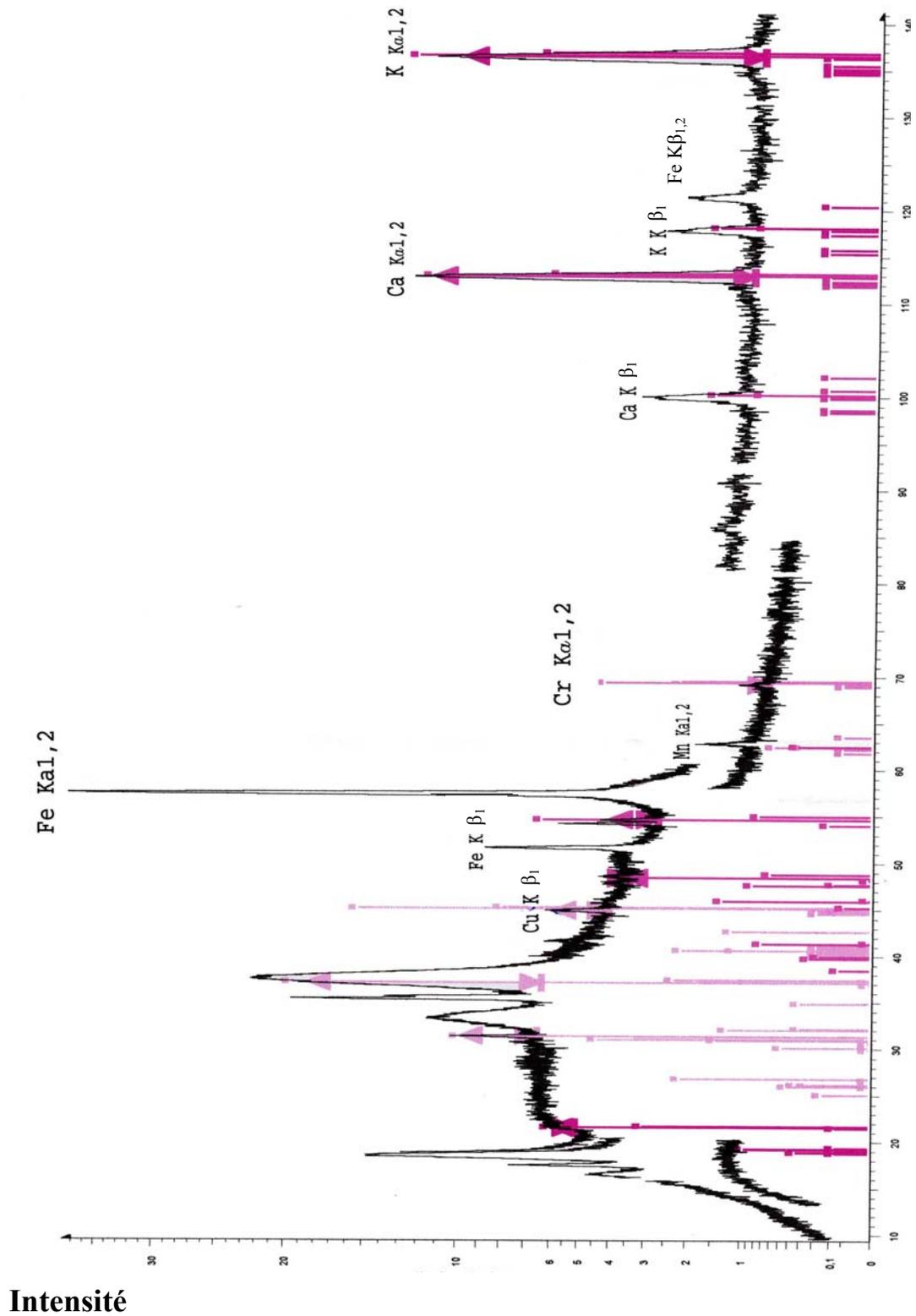


Figure 26 : spectre du CAGV par fluorescence X.

1.2.4/ Analyse structurale par spectroscopie IRTF :

L'analyse par IR confirme les résultats précédents car le spectre obtenu sur notre CAGV montre la présence de différentes bandes de vibrations correspondant aux groupements hydroxyles C-N, S-O-R, S=O, C-OH, N-H... (tableau 21).

Tableau 22 : Résultats de l'analyse I.R du CAGV

Charbon Actif	Bandes de vibration (cm ⁻¹)	Attribution
CAGV	3439,97	(OH). lié
	2919,49	C-H
	1576,19	C-C / C=O / N-H / C-NO
	1436,36	C-H (CH ₃)
	1312,65	S=O
	1029,87	C-OH
	1027,52	C-N
	874,52	C-H
	733,83	S-O-R
	667,79	S=O

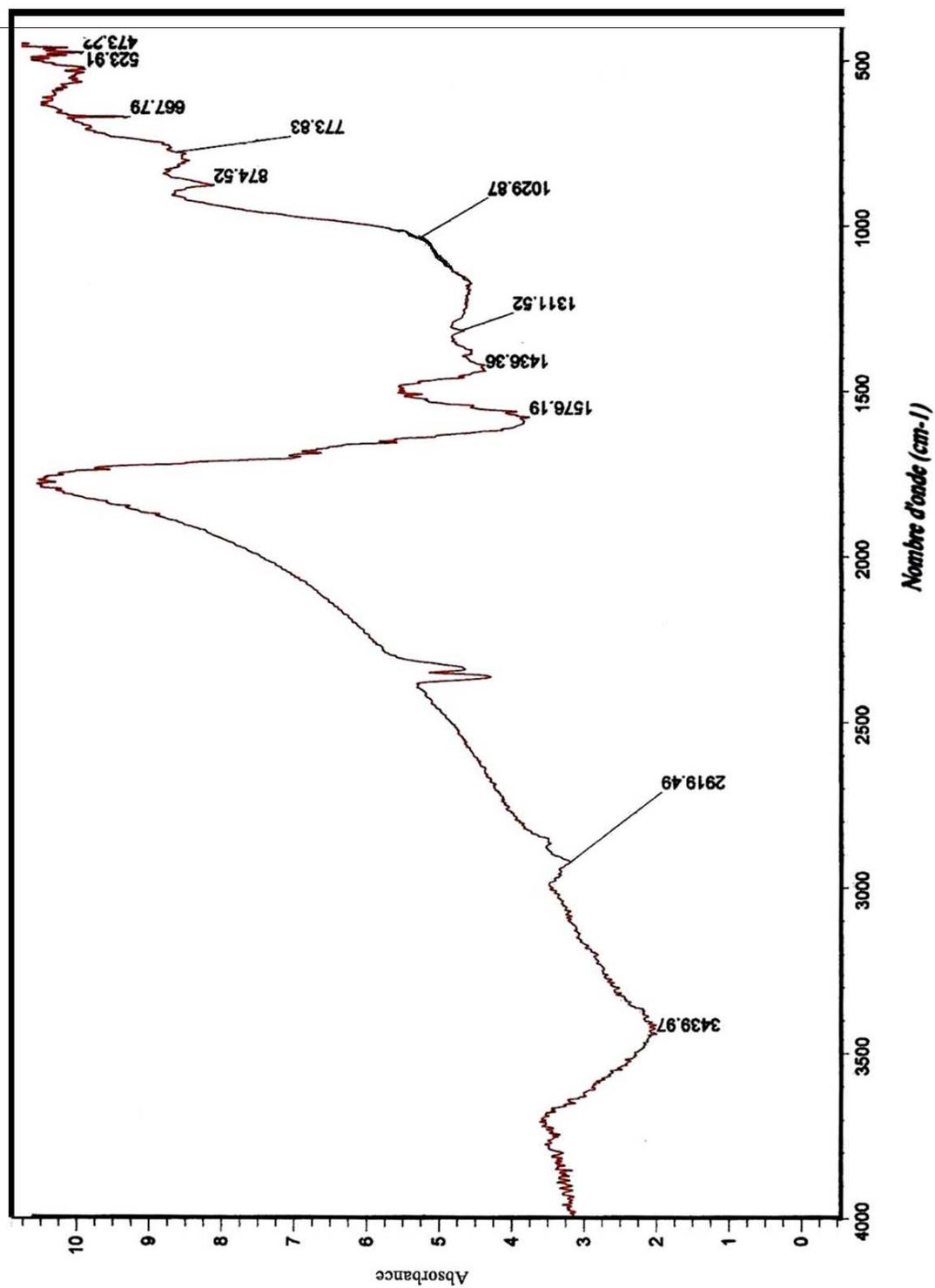


Figure 27 : Spectre I.R du CAGV

1.3/ Etude des propriétés acido-basiques :

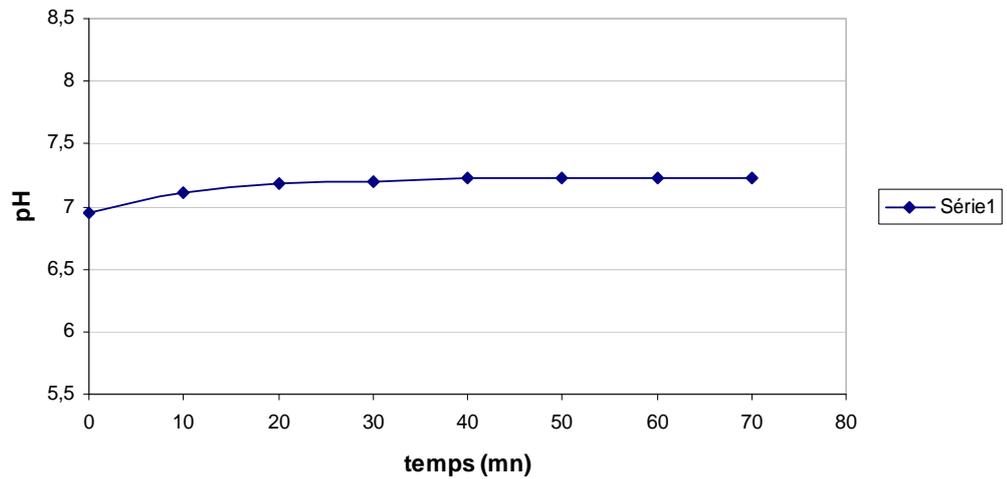


Figure 28 : Evolution du pH du CAGV en fonction du temps de contact

Le graphe obtenu révèle une cinétique stable aux alentours de $\text{pH} = 7$ donc notre charbon actif a perdu son caractère basique et est devenu neutre après activation.

2/ ETUDE DE LA CAPACITE D'ADSORPTION DU CHARBON ACTIF VALORISE:

2.1/ ESSAI D'ADSORPTION DU PHÉNOL :

2.1.1/ L'indice du phénol :

L'adsorption du phénol sur CAGV donne une valeur d'indice égale à 30.48 mg/g. Cette valeur est satisfaisante étant donné que la valeur du phénol pour un charbon actif commercialisé habituellement utilisé varie entre 30 et 32 mg/g.

2.1.2/ Etude de la cinétique d'adsorption du phénol sur CAGV en fonction des concentrations initiales :

L'équilibre semble s'établir au bout d'une heure pour les trois solutions étudiées 25, 50 et 100mg/l (Figure28).

Les résultats sont d'ailleurs conformes à ceux publiés dans la littérature [32] mais le pourcentage d'adsorption atteint reste insuffisant (41%).

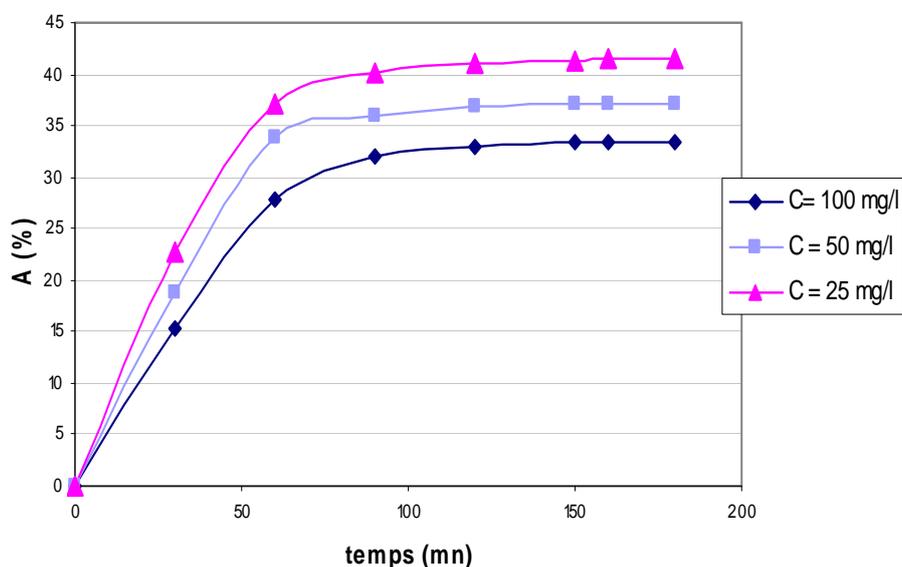


Figure 29 : Evolution du % de l'adsorption du phénol sur le CAGV en fonction du temps de contact en fonction des différentes concentrations.

Il est à noter qu'un autre essai sur l'évolution de l'adsorption du phénol sur le CAGV en fonction du temps de contact pour les trois concentrations précédentes a été réalisé en milieu acide (ajout de 0.5ml de H₂SO₄ concentré). L'équilibre semble s'établir en moins d'une heure et le pourcentage d'adsorption atteint est meilleur (60%) (Figure 29).

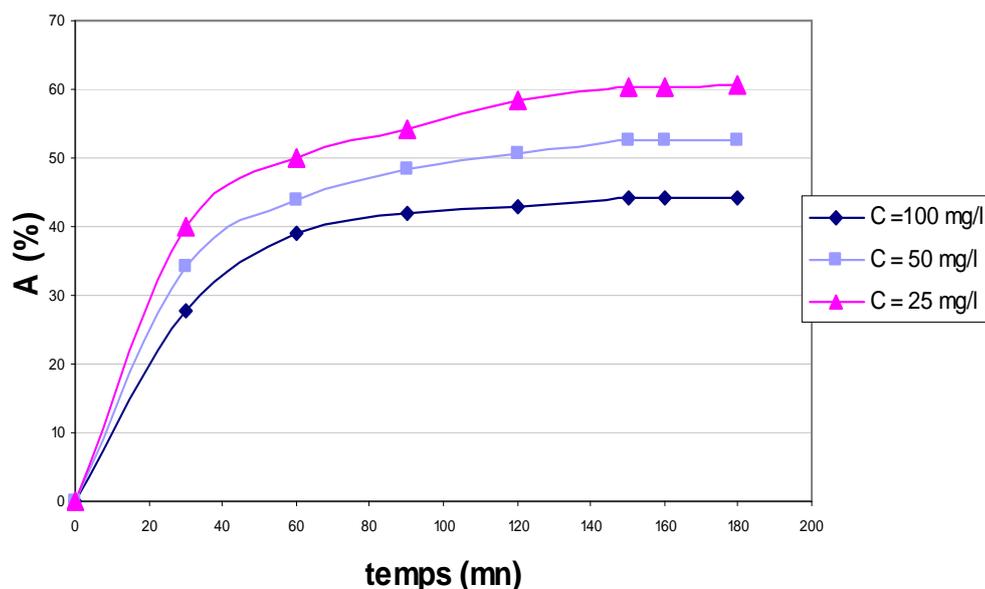


Figure 30 : Evolution du % de l'adsorption du phénol sur le CAGV en fonction du temps de contact pour les différentes concentrations en milieu acide.

Cette amélioration de la capacité d'adsorption en milieu acide (baisse du pH de la solution; 3,74) est justifiée, par l'influence des ions H⁺ sur les sites actifs ou par une baisse de la solubilité du soluté.

2.1.3/ Isothermes d'adsorption :

L'isotherme obtenue est du type I correspondant à une adsorption d'une couche monomoléculaire, d'où la possibilité d'appliquer aussi bien la loi de LANGMUIR que celle de FREUNDLICH (figure 30).

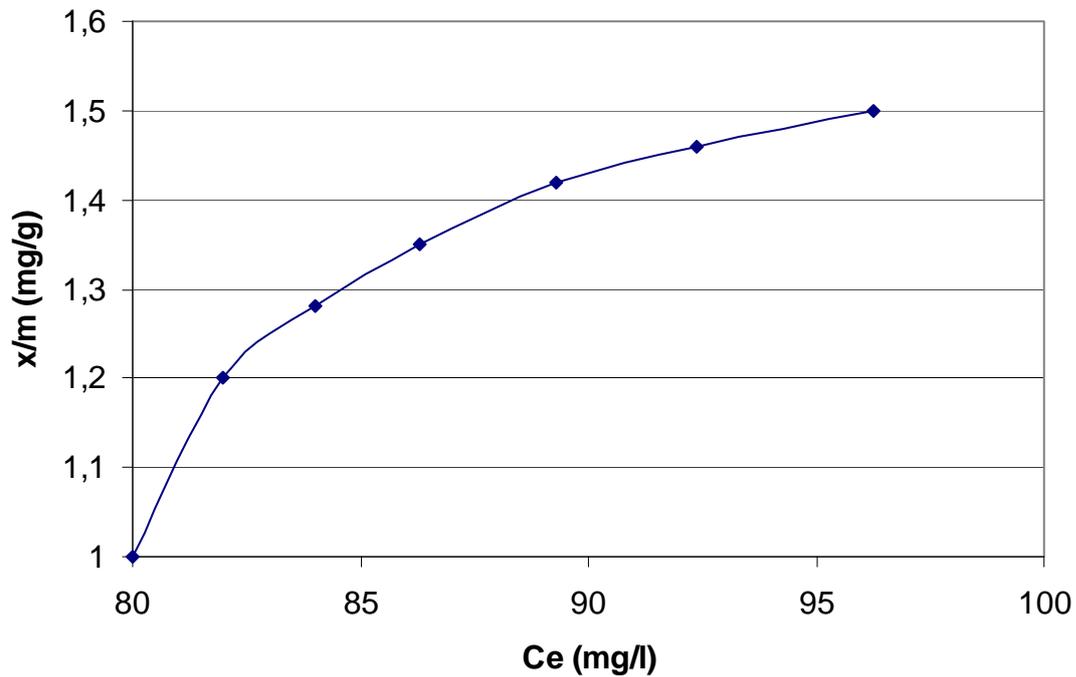


Figure 31 : Isotherme d'adsorption du phénol sur charbon actif

- Application de l'équation de LANGMUIR à l'adsorption du phénol :

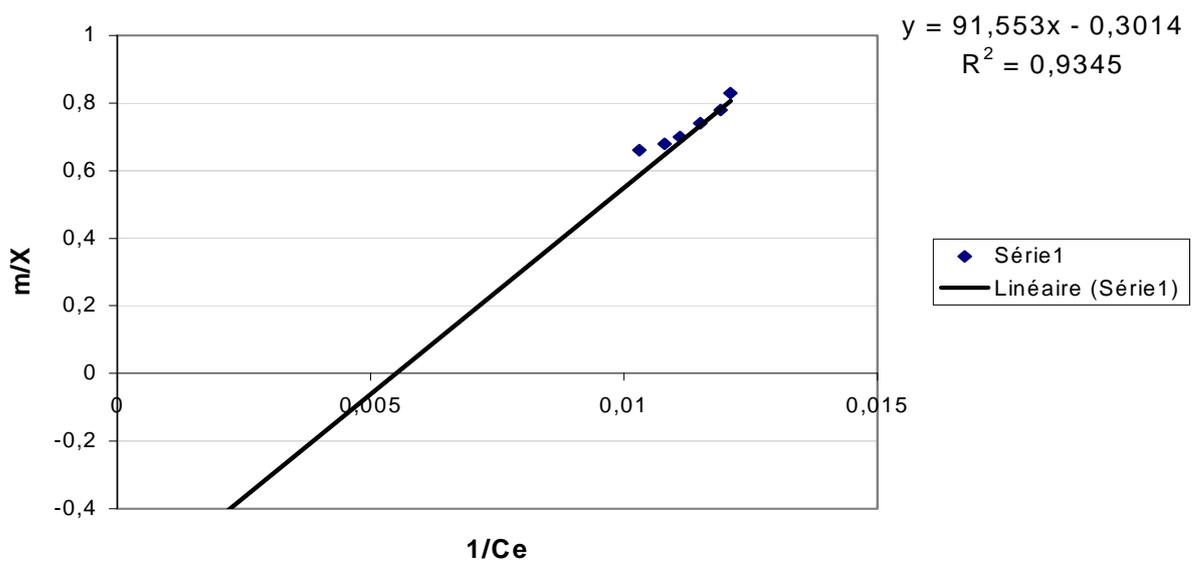


Figure 32 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Phénol sur charbon actif.

Traitement des résultats : L'application de la l'équation de LANGMUIR nous permet d'obtenir les résultats suivants :

$$a = 3.318 \text{ mg/g}$$

$$b = 3.29 \cdot 10^{-3}$$

$$K_d = 1/b = 303.77$$

Nous obtenons ainsi l'équation :

$$\frac{X}{m} = \frac{10.9 \cdot 10^{-3} * C_e}{1 + 3.29 \cdot 10^{-3} C_e}$$

- Application de la loi de FREUNDLICH à l'adsorption du phénol :

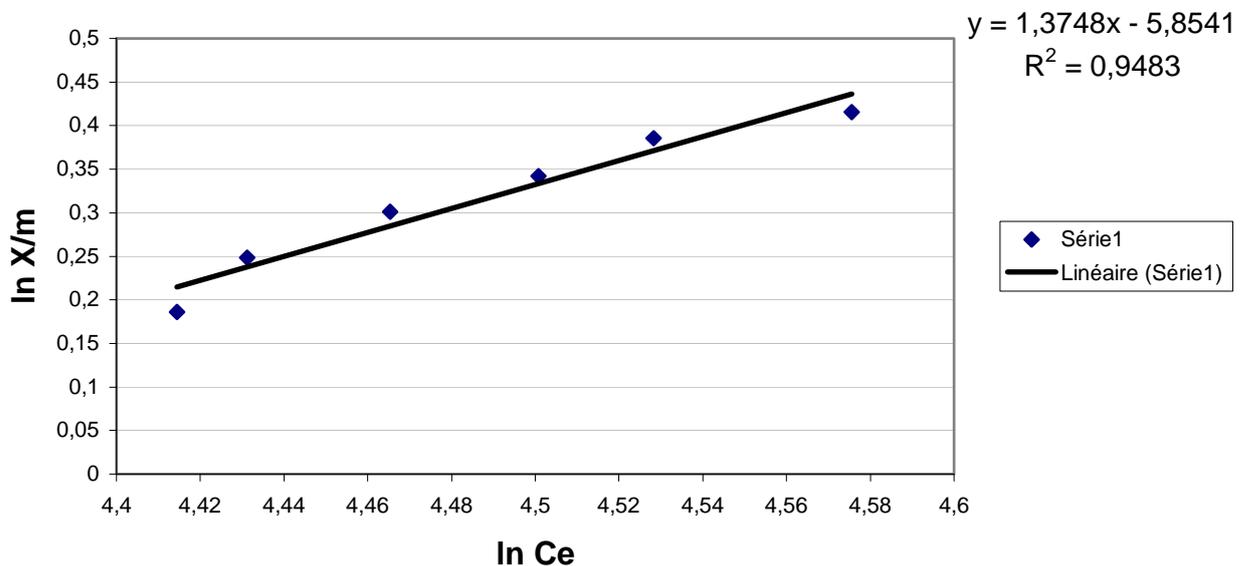


Figure 33 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Phénol sur charbon actif.

Traitement des résultats : L'application de l' de Freundlich nous permet d'obtenir les résultats suivants :

$$\mathbf{K = 2.87 \cdot 10^{-3}}$$

$$\mathbf{1/n = 1.3748}$$

Nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{X}{m} = 2.87 \cdot 10^{-3} * C_e^{1.3748}$$

Remarque : L'adsorption du phénol sur CAGV répond mieux au modèle de FREUNDLICH car son coefficient de corrélation est plus grand.

2.2/ ESSAIS D'ADSORPTION DE L'IODE :

2.2.1/ Indice d'iode :

Il renseigne sur la capacité adsorptive du charbon actif (sa microporosité). L'évaluation de l'indice d'iode du CAGV donne une valeur de 810,26 mg/g de charbon ; valeur légèrement inférieure à celle du charbon actif commercialisé qui se situe entre 964 et 1060 mg/g. L'indice d'iode et l'indice de phénol varient dans le même sens que la surface spécifique.

2.2.2/ Etude de la cinétique d'adsorption de l'iode sur le CAGV en fonction des concentrations initiales :

Les résultats obtenus semblent très satisfaisants puisqu'on atteint un maximum d'adsorption de l'ordre de 93 % en moins d'une heure pour la solution de $N=0,001$ et au bout des 10 premières minutes l'adsorption dépasse les 60 % pour les trois solutions de concentrations différentes. (Figure 33).

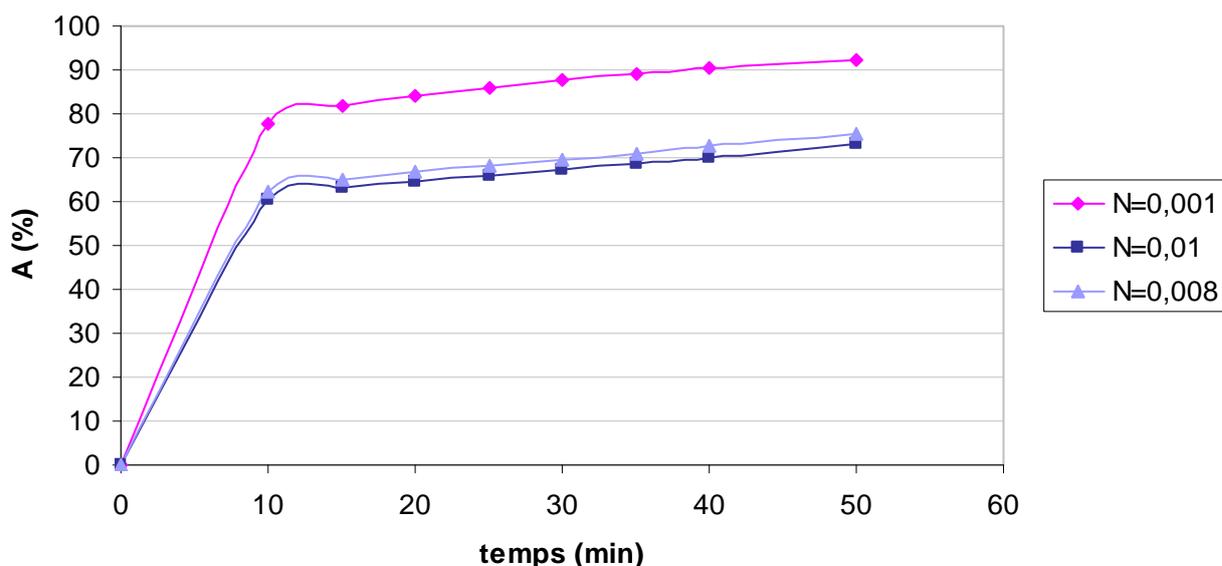


Figure 34 : Cinétique d'adsorption de l'iode.

2.3/ ESSAIS D'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE :

2.3.1/ Etude de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur CAGV pour différentes concentrations initiales :

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène montre qu'au bout de 30 min et pour une concentration de 1 mg/l, le pourcentage d'adsorption dépasse les 50 % sur CAGV et qu'au-delà d'une heure la cinétique devient lente.

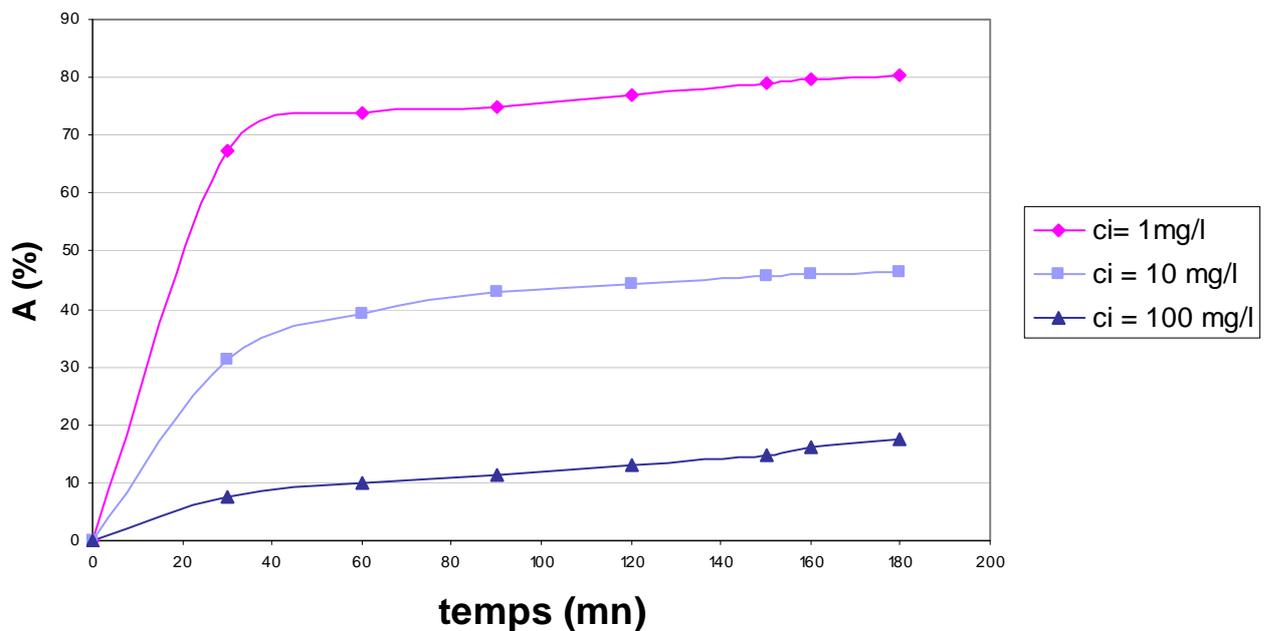


Figure 35 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.

2.4/ ESSAIS D'ADSORPTION DU CHROME :

2.4.1/ Etude de la cinétique d'adsorption du chrome sur CAGV en solution synthétique et en solution vraie :

Les résultats obtenus pour la solution synthétique montrent qu'on atteint les 50 % d'adsorption au bout d'une heure, et que le taux maximal à la fin de l'essai est de 60 %.

Alors que les résultats obtenus pour la solution vraie semblent très satisfaisants puisqu'on atteint un taux d'adsorption de plus de 70 % au bout d'une heure, et au bout des 30 premières minutes l'adsorption dépasse les 50 % (Figure 36).

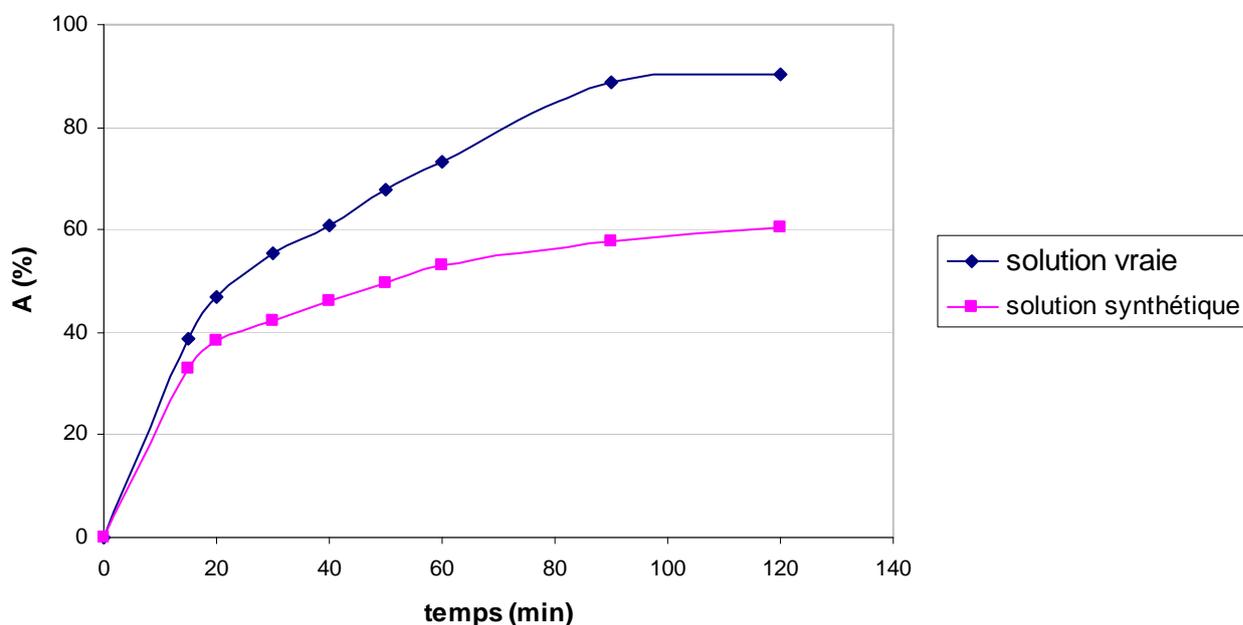


Figure 36 : Cinétique d'adsorption du chrome.

A l'issue des essais d'adsorption réalisées sur ce métal toxique, le chrome, on en conclut que l'adsorption d'un effluent dépend étroitement de sa nature chimique, de son poids moléculaire, de sa solubilité, de son affinité vis-à-vis de l'adsorbant...mais aussi de la structure et de l'état de surface du matériau adsorbant.

CONCLUSION GÉNÉRALE

A l'heure où les pays du monde sont conscients de la nécessité impérieuse de protection de la qualité de l'environnement, de plus en plus de travaux sont mis en œuvre pour trouver des solutions économiquement, socialement et environnementalement rentables.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte de gestion durable de l'environnement, d'une part parce qu'elle prétend dépolluer des eaux contaminées et d'autre part parce qu'elle permet de valoriser un déchet abondamment disponible dans notre pays.

Au cours de cette étude, nous avons dans une première étape pu rassembler un certain nombre de données bibliographiques qui constituent un fond documentaire très utile pour les études ultérieures. Par ailleurs, le travail expérimental nous a permis de nous familiariser avec la technique d'adsorption et avec les méthodes de caractérisation via des équipements modernes.

Nos travaux avaient pour objectif principal la mise en évidence des qualités adsorbantes d'un sous-produit alimentaire le « grignon d'olive » qu'on cherche à valoriser en l'utilisant comme charbon actif.

Ces travaux ont montré qu'il peut être aisément transformé en charbon actif en utilisant comme nous l'avons fait le protocole d'obtention et l'activation chimique. Le charbon obtenu a des caractéristiques physico-chimiques comparables à celles des charbons commerciaux notamment en ce qui concerne :

- la surface spécifique (635 m²/g),
- la porosité (tous types),
- le volume des pores (0.62ml/g),
- l'analyse élémentaire. (C 91.52%, S 13.40%, H 9.437%, N 1.314%),
- l'indice d'iode (810.26 mg/g),
- l'indice de phénol (30.48 mg/g).

En terme d'application, les essais d'adsorption menés sur le phénol, l'iode et le bleu de méthylène, nous ont permis d'envisager un éventuel traitement sur des effluents qui posent une vraie problématique pour l'industrie, aussi bien en terme de pollution qu'en perte de produits coûteux ; cas des rejets liquides des tanneries qui contiennent des concentrations importantes en chrome (métal toxique).

Les essais d'adsorption du chrome sur notre charbon actif nous révèlent que ce dernier est tout à fait adapté à la récupération d'importantes quantités de ce produit avant qu'il ne soit rejeté dans la nature. Toutefois, il reste à optimiser son efficacité au delà de la concentration utilisée.

Malgré la modestie des moyens utilisés, les résultats obtenus permettent de dégager une évidence que l'on ne saurait occulter : nous pouvons fabriquer aujourd'hui du charbon actif en Algérie avec des sous-produits, ce qui augmentera la rentabilité des exploitations oléicoles, qui à ce jour, ne trouvent pas la place qu'elles se doivent. Ainsi nous atteindrons un double objectif : **valoriser** et **produire** à des coûts moindres.

Cette initiation à la recherche nous a ouvert de nouveaux horizons pour la maîtrise de ce phénomène complexe qui est l'adsorption où les propriétés de l'adsorbant doivent à chaque fois être redéfinies.

Enfin, comme perspectives à l'amélioration de ce nouveau matériau, des essais complémentaires sont à envisager tels que :

Le temps d'imprégnation,

L'agent ou les agents activants,

Le temps et la température de carbonisation,

Le rapport massique,

Des essais sur la régénération,

Des essais sur d'autres polluants,

qui élargiront notre champ d'action surtout avant d'envisager son utilisation industrielle.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. W. HASSLER, " Chemical publishing company", Inc, New York, **1974**.
- [2] J.T. COOKSON, " In carbon adsorption handbook ", edited by P.N cheremisoff and F. Eierbush. Science Publishers, Inc, Ann Arbor, Illinois, **1978**.
- [3] M. PIRBAZARI and W. J. JR. WEBER, " Reprinted for chemistry in water", Edited by W. J. COOPER, by Ann. Arbor Science Publisher Michigan, **1981**.
- [4] H. GHARIB, A. OHEDERNI, " Transformation du grignon d'olive Tunisien en charbon actif par voie chimique à l'acide phosphorique ". Récents progrès en Génie des procédés, N°92, Paris (France), **2005**.
- [5] Statistiques Agricoles. Superficies et productions série A 2004. Edité en Janvier **2005**.
- [6] Journal Officiel. Décret exécutif N° 93-160 v, réglementant les rejets d'effluents liquides industriels du 10 Juillet **1993**.
- [7] K.BENRACHEDI, " La désinfection des eaux " étude de l'adsorption du phénol sur un déchet de café-boisson transformé en charbon actif. Editions JORHANET, France, **1997**.
- [8] A. NAMANE, " Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique du système phénol-charbon actif. Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, **1991**.
- [9] K.BENRACHEDI, A.MEKARZIA et A.GASET, " Etude de l'adsorption du phénol sur marc de café transformé en charbon actif en poudre". Journal de la société algérienne de chimie JSAC, volume 11 n° 1, pp 25-35, **2001**.
- [10] Revue ABD N° 46/4. Conseil diététique de l'ABD. " L'huile d'olive...un avant gout de soleil et de vacances". Juillet-Aout **2003**.
- [11] E.BROTHWELL, H DON and T.PATRICIA" food in antiquity", 153-157, Ed. A.Frederick Praeger **1969**
- [12] P. VILLEMUR, A. GONZALLES, M. DELMASJ. " L'olivier " **1976**.
- [13] A. MORETTINI, " L'olivi coltura.Traltadi di Agricoltura ". Vol 9. Rama Editoriale Degli Agricolturi 595 p, Roma, 1950, (2^{ème} édition **1972**).
- [14] G. D. BALAT SOURAS " Processing black olives ".Sem. Oleic Inc, Espagne **1975**.
- [15] R. MAILLARD, " L'olivier". Ed comité technique de l'olivier, Aix-en provence, et institut national de vulgarisation pour les fruits, légumes et champignons. Paris **1975**.
- [16] Statistiques Agricoles. Superficies et productions série A 2002. Edité en Janvier **2003**.
- [17] R.LOUSSERT et G.BROUSSE" L'olivier" Ed.Moisonneuve et larose paris **1978**.
- [18] Conseil oléicole INTERNATIONAL, " Epices et condiments huile d'olive – Recette et Terroirs ". COI / T. 15 N° 3. 15 Décembre **2003**.
- [19] LATIFA HADERBACHE Cliché janvier **2006**.
- [20] A. NEFZAOU, " Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits " OLIVAE IV Tunisie, Janvier **1987**.

-
- [21] www.fao.org (Nombreux auteurs), " Utilisation des sous-produits dans l'olivier en alimentation animale dans le bassin méditerranéen". **2005-2006.**
- [22] R. LOUSSERI et G. BROUSSE, " L'olivier Ed. Maisonneuve et Larose – Paris, **1978.**
- [23] P. KARLSON, " Biochimie ", 2^{ème} Edition, **1971.**
- [24] J. RODIER, " L'analyse de l'eau ". 8^{ème} Edition Dumond, Paris, France, **1996.**
- [25] A. NEFZAOUI. " Valorisation des grignons d'olives en alimentation animale". Laboratoire Nutrition Animale (INRA), Tunisie, **1996.**
- [26] C. CARDOT, " Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques (Cours et problèmes)" . Edition Ellipses, **1999.**
- [27] ENCARTA, **2006.**
- [28] J.P. BEAUDRY. " Traitement des eaux ", Edition Copyright, **1984.**
- [29] E. IBÁÑEZ, " Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux doux et mous". Thèse de Doctorat. Université de NEUCHÂTEL, Décembre, **2002.**
- [30] N. GHALMI et A. SIFER, " Essais d'adsorption du phénol et du cuivre sur charbon actif valorisé à base de grignon d'olives ". Mémoire d'Ingénieur, Boumerdès, **2006.**
- [31] O. BEN BELKACEM, " Valorisation du marc de café dans le domaine du traitement des effluents de l'ennoblissement textile ". Mémoire d'Ingénieur, Boumerdès, **1999**
- [32] A. MEKARZIA, " Utilisation du charbon actif préparé à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux ". Thèse de Magister. Ecole Nationale Polytechnique, **2000.**
- [33] DEGREMONT, " Mémento. Technique de l'eau". 10^{ème} édition copyright, **2005.**
- [34] S. MOREAU, " L'adsorption et l'environnement ". ENS, **2003.**
- [35] F. EDELIN, " L'épuration physico-chimique des eaux ". (Théorie et technologie, 4^{ème} Edition. CEBEDOC. SPRI). Liège, **1998.**
- [36] A. DILMI, " Essais d'adsorption d'un Pesticide ' le lindane ' sur charbon actif en poudre ". Mémoire d'Ingénieur. Ecole Nationale polytechnique, **2004.**
- [37] M.A. SLASLI, " Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, approche théorique et expérimentale ". Thèse de Doctorat, Université de NEUCHÂTEL, Décembre, **2002.**
- [38] R. DÉJARDINS, " Le traitement des eaux ", 2^{ème} édition. Revu et améliorée, Ecole polytechnique de Montréal, **1997.**
- [39] G. ARDITI, " Technologies chimiques-Industrielles ". Edition Eyrolles, **1968.**
- [40] G. COUDERC, " Contribution à l'état de l'adsorption binaire par les charbons non poreux et poreux ". Thèse de Doctorat des sciences chimie physique. Université du NEUCHÂTEL, Décembre, **2002.**
- [41] S. LOTRETTE, " Utilisation des fibres de carbone active comme catalyseur de O² et N-Glycosylation. Application à la synthèse des Saponines et de Nucléosides ". Thèse de doctorat, **2004.**
- [42] C. GOMELLA et H. GUERRÉE, " Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales" . 2^{ème} Edition Eryrolles, Paris, **1983.**

-
- [43] G. MIMANE, A. BENGHALEM, M. ZAOAOUI RABAH, " Etude comparative de l'adsorption de polluants métalliques sur tissus de carbone activé et sur bentonite sodée". Université de Sidi Bel-Abes , **2000**.
- [44] www. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. SENAT.org,, Mai **2006**.
- [45] M. POPESCU, J.M. BLANCHARD, J. CARRÉ, " Analyse et traitement physico-chimique des rejets atmosphériques industrielles, émissions, fumées, odeurs et poussières " . New York, **1998**.
- [46] M. DINETTO, " Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Dossier SAM-les métaux lourds " Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, **1997**.
- [47] N. BODRIES, " Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne " . Thèse de Magister. Ecole Nationale Polytechnique, **2000**.
- [48] M. CRINE, " Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Situation actuelle et perspectives développement " . Laboratoire de Génie chimique, Institut de Chimie. Belgique, **2003**.
- [49] " Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques " . Rapport 261 (**2000 - 2001**).
- [50] ALFA AESAR, Research chemicals, metals and material. A JAHONSON MATTHEY Company. **1999 – 2000**.
- [51] Gouvernement de Canada. Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Listes des substances d'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation, " Le chrome et ses composés " . Imprimerie Beave Gard. Canada, **1994**.
- [52] Names and Symbols of Transferrmium Elements, Pure and Appl. Chem., vol. 69, N° 12, **1997**.
- [53] www. Lenntech.com/français/chrome-environnement.htm, " Traitement de l'eau et de l'air. Le Chrome et l'environnement " . **1999**.
- [54] V. VAN DER BOSSCHE, G. GAVEND et M.J. BRUN. "Chromium tanned leather and its environmental impact". CTC Lyon,France, International Chromium development association, **1997**.
- [55] M. TALANTIKITE, " Etude comparative des principales variétés d'huiles d'olives d'Algérie. " Influence du raffinage sur leurs qualités organoleptiques et nutritionnelles " . Thèse de Magister, (INIA) Boumerdès, Juin **1988**

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE 1

MATERIEL ET PRODUITS UTILISES

Matériel utilisé :

- Verrerie de laboratoire,
- Plaque chauffante/ agitateur magnétique,
- Spectrophotomètre UV-visible,
- Balance analytique,
- Four à moufle,
- pH mètre,
- pompe à vide,
- étuve.

Produits utilisés :

- Solution d' H_3PO_4 (3 N),
- Solution de ZnCl_2 (2N),
- Solution d'iode 0.1 N,
- Solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0.1 N,
- Solution d'empois d'amidon 1 %,
- Solution Bromure Bromate de potassium 3%,
- Solutions de Phénol à différentes concentrations,
- Solution d'Iodure de potassium (KI) à 12.5%,
- Solutions de bleu de méthylène à différentes concentrations,
- Solution d' H_2SO_4 concentré,
- Solution sel de chrome $\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ (100mg/l),
- Solution d'HCL à 5% et à 37%,
- Charbon actif.

ANNEXE 2

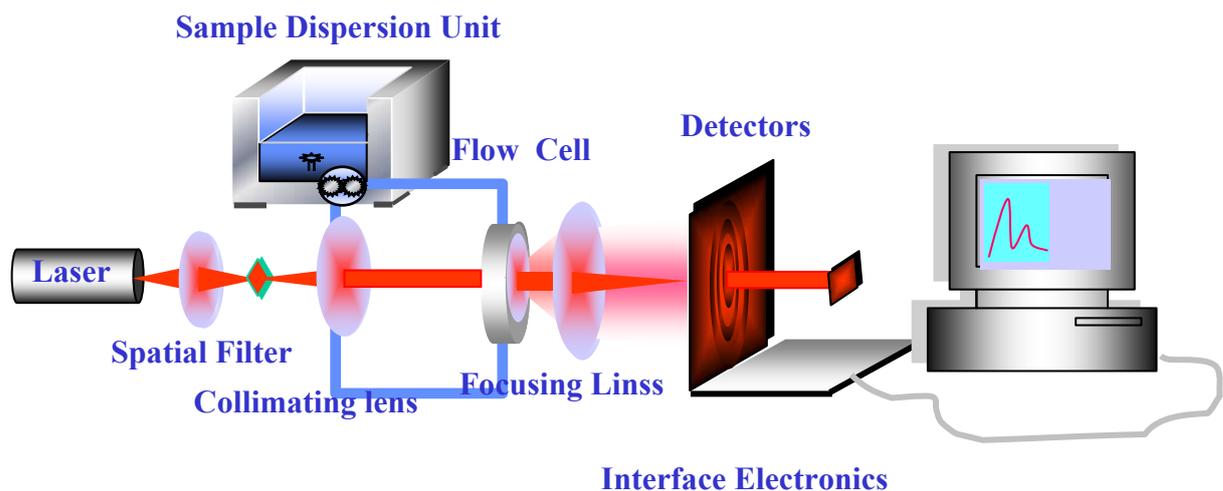
AIDE A LA COMPREHENSION DES PARAMETRES USITÉS ET A LA LECTURE DE LA COURBE DE GRANULOMETRIE.

L'analyse de l'échantillon a été réalisée à l'aide d'un GRANULOMETRE A LASER DE TYPE MASTERSIZER.

Description sommaire du granulomètre

Le granulomètre à LASER est un kit comprenant :

- Un analyseur de type (banc long) composé essentiellement d'un générateur de source LASER (He-Ne 633 nm), de différentes lentilles interchangeables relatives aux largeurs de gammes granulométriques ($0.05\mu\text{m}$ à $900\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$ à $900\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$ à 3.5mm), 44 détecteurs et une carte électronique d'interface.
- Deux échantillonneurs et deux chambres d'analyses (voie humide et voie sèche).
- Un logiciel MALVERN, caractérisé par la théorie de Mie sur toute la gamme, reproductibilité inférieure à 0.3%, nombre de classes égale à 100 et le temps de mesure minimum, 4 ms.



Granulomètre à Laser de type MASTERSISER

Statistiques de distribution :

Les statistiques de distribution sont calculées d'après les résultats, en utilisant les dérivés $D[m, n]$:

$D(v, 0,5)$, $D(v, 0,1)$, $D(v, 0,9)$ sont des mesures standards de l'analyse.

$D(v, 0,5)$ est la taille de particules pour laquelle 50 % de l'échantillon à une taille inférieure et 50 % de l'échantillon à une taille supérieure à cette taille. La valeur est également connue sous le nom de MMD (Masse Median Diameter).

$D(v, 0,1)$ est la taille de particules pour laquelle 10 % de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.

$D(v, 0,9)$ est la taille de particules pour laquelle 90 % de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.

$D[4,3]$ est le diamètre moyen (percentiles volume).

$D[3,2]$ est le diamètre moyen pondéré en surface. Cette valeur est également connue sous le nom de " diamètre de sauter ".

- **Span :**

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

$$\frac{D(0,9) - D(0,1)}{D(0,5)}$$

- **Concentration :**

C'est la concentration volumique. Elle se calcule selon la loi de Beer-Lambert et s'exprime sous forme de pourcentage.

- **Distribution :**

Indique le type de distribution qui a été utilisé pour l'analyse.

- **Obscuration :**

Aide à fixer la concentration de l'échantillon lorsque celui-ci est ajouté au dispersant. C'est une mesure de la quantité de lumière laser perdue, due à l'introduction de l'échantillon dans le faisceau laser. La plage idéale s'étend de 10 % à 30 %.

- **Uniformité :**

C'est une mesure de l'écart absolu à partir de la médiane.

- **Lecture du rapport :**

Size Low (μm) et In % : Représente le diamètre des grains et les fractions équivalentes.

Size High (μm) et Under % : Montrent le diamètre des grains et les pourcentages cumulés.

- **Lecture de la courbe :**

Le graphe se représente sous forme d'échelle logarithmique :

L'abscisse (X) indique le diamètre des grains en (μm) et l'ordonnée (Y) avec deux échelles : L'échelle de droite est relative aux pourcentages (%) des fractions lues sur la courbe de fréquence (forme de cloche). L'échelle de gauche, indique le pourcentage (%) cumulé dans le cas où une courbe cumulative est représentée (forme de "S").

ANNEXE 3

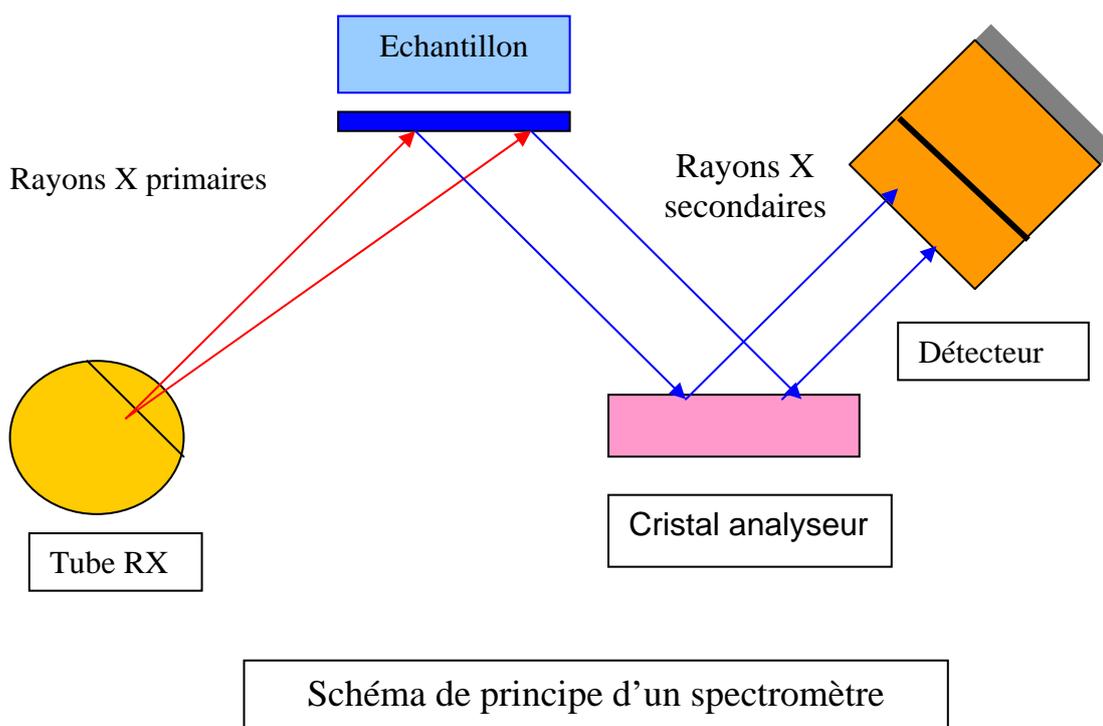
ANALYSES ORGANIQUE ET MINÉRALE PAR RAYON X

Le spectromètre de rayons X est une technique d'analyse chimique élémentaire. Elle permet d'identifier et de quantifier les éléments du tableau périodique de bore jusqu'aux transuraniens.

Le rayon X est donc une méthode d'analyse comparative qui s'applique aussi bien aux échantillons solides que liquides ou pulvérulents qu'ils soient cristallisés ou amorphes.

Principe de l'analyse :

L'analyse par rayons X repose sur le fait que lorsqu'un échantillon solide ou liquide soumis à une *source de rayonnement X primaire*, il émet à son tour un rayonnement X secondaire ou de fluorescence de plus grande longueur d'onde qui est caractéristique de la composition chimique de l'échantillon.

**La diffraction X :**

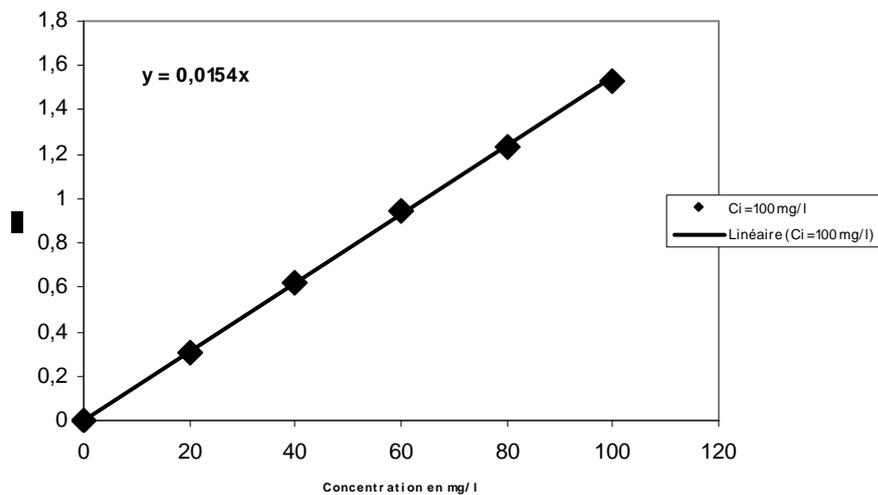
Dans la diffraction X les rayons X sont diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines, en effet il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin, cette relation est régie par la loi de Bragg : $n \lambda = 2 d \sin \theta$

La fluorescence X :

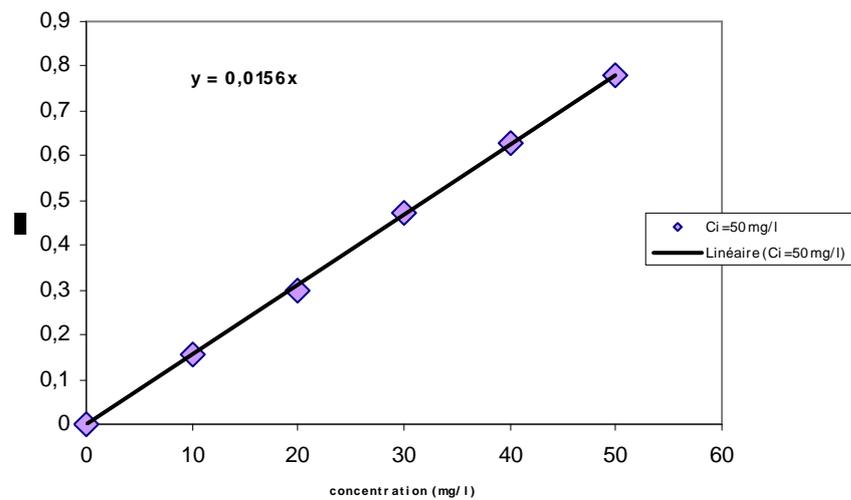
Dans la fluorescence X, l'échantillon est soumis à un rayonnement qui lui permet d'émettre une fluorescence caractéristique de chaque élément. Le spectre obtenu dépend très peu de la combinaison chimique dans laquelle se trouve l'élément.

ANNEXE 4

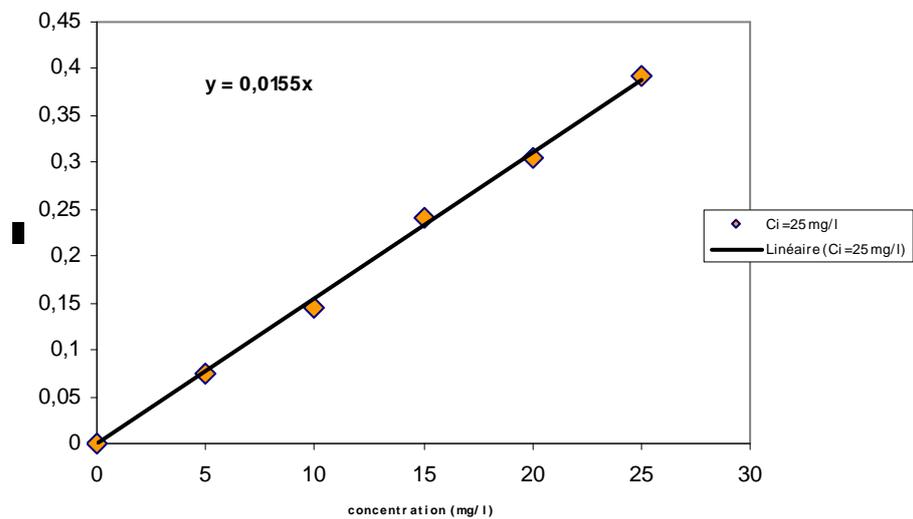
courbe d'étalonnage du phénol à 100 mg/l



courbe d'étalonnage du phénol à 50 mg/l

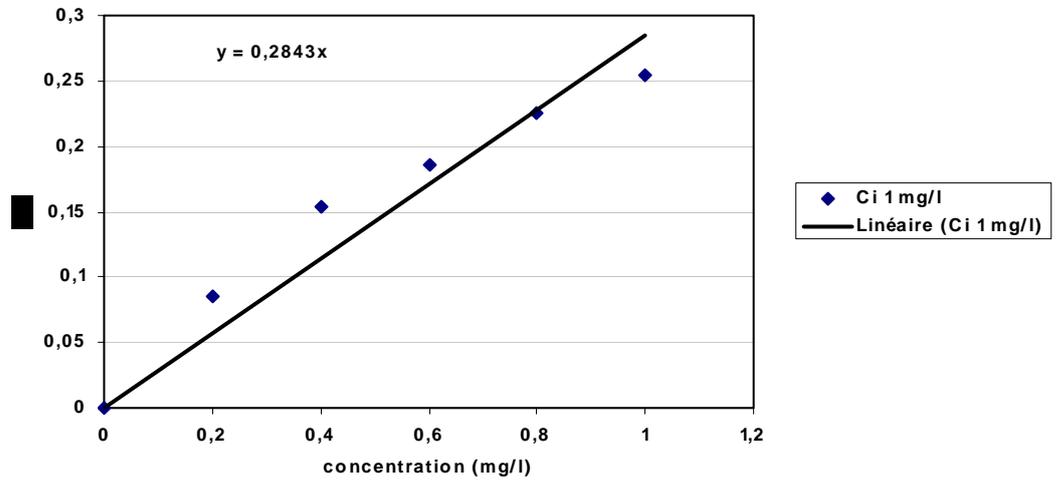


courbe d'étalonnage du phénol à 25 mg/l

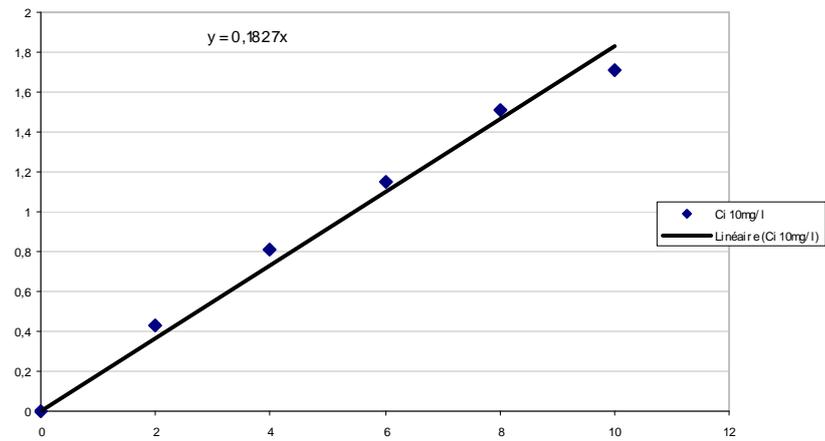


ANNEXE 5

courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à 1mg/l



courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à 10mg/l



courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à 100mg/l

