

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI TIZI OUZOU**



**FACULTE DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

## **MEMOIRE DE MASTER**

**Spécialité : Chimie**

**Option : Chimie de l'environnement**

**Présenté par :**

**OUIKENE Samir**

**CHEMEUR Nawel**

### **THEME**

**Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive.**

**Soutenu le : 12/07/2015**

**Devant le Jury composé de :**

|                |                            |       |              |
|----------------|----------------------------|-------|--------------|
| Mlle A. CHEIKH | Maitre de conférence (B)   | UMMTO | Présidente   |
| Mlle O. ALI    | Maitre assistant (A)       | UMMTO | Examinatrice |
| Mr Y. LATEB    | Maitre assistant (B)       | UMMTO | Examineur    |
| Mr S. KADOUCHE | Maitre de conférence (A)   | UMMTO | Encadreur    |
| Mme A. CHIKHI  | Responsable du laboratoire | SEAAL | Invitée      |

## **REMERCIEMENT**

Cette étude a été réalisée au laboratoire de chimie de l'environnement du département de chimie, de la faculté des sciences, à l'Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU.

Nos remerciements les plus sincères vont à Monsieur S. KADOUCHE qui nous a proposé ce sujet, ainsi que pour son aide, ses explications claires et son intérêt pour ce travail.

Nous remercions tous les professeurs pour les efforts, fournis afin de nous assurer un bon enseignement, aussi pour leur aides et assistance durant notre cursus universitaire.

Nous remercions Monsieur AZEM directeur du Laboratoire LECMM où nous avons réalisé les analyses en SAA.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Madame CHIKHI la responsable du laboratoire à la station SEAAL pour son attention particulière à notre travail et sa disponibilité.

Nos remerciements vont aussi aux ingénieurs et techniciens de laboratoire du département chimie pour leur aide et leur disponibilité.

Nous tenons également à remercier les membres du jury Mlle A.CHIKH, O.ALI et Mr Y.LATEB qui ont pris la peine d'examiner ce travail.

En fin, nous exprimons notre profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui ont participé à la réalisation de ce travail de près ou de loin.

## **Dédicaces**

*Je dédie ce modeste travail A la  
mémoire de mon grand père,  
A ma chère mère,  
A ma grande mère,  
A tous mes proches,  
A tous ceux qui me sont chers.*

NAWEL

## **Dédicaces**

*Je dédie ce travail*

*A mes très chers parents*

*A mes chers frères*

*A toute ma famille.*

*A tous mes amis (es)*

*Samir*

## Liste des tableaux :

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau I.1.</b> Valeurs contractuelles relatives aux caractéristiques de l'eau produite   | 4  |
| <b>Tableau I.2 :</b> Analyses contrôle la qualité quotidiennes.   | 7  |
| <b>Tableau II.2 :</b> Les différents types d'adsorbants   | 16 |
| <b>Tableau IV.1:</b> masse du grignon d'olive avant et après passage au four à moufle.  | 25 |
| <b>Tableau IV.2:</b> une Comparaison entre les caractéristiques de charbon carbonisé, pyrolysé et celui qui utilisé à la station de Taksebt (charbon commercial). | 27 |
| <b>Tableau IV.3 :</b> attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF du grignon d'olive lavé.  | 28 |
| <b>Tableau IV.4:</b> attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF du grignon carbonisé en absence d'oxygène.                                   | 29 |
| <b>Tableau IV.5 :</b> la concentration et le taux d'élimination de bleu de méthylène après adsorption sur les charbons utilisés.                                  | 33 |
| <b>Tableau IV.6 :</b> Les masses maximales d'ions $Ni^{2+}$ adsorbé.  | 40 |
| <b>Tableau V.7:</b> les masses maximales d'ions $Cu^{2+}$ adsorbées en fonction de la concentration.  | 42 |
| <b>Tableau IV.8 :</b> paramètres du model de Freundlich pour la sorption des ions $Ni^{2+}$ .   | 43 |
| <b>Tableau IV.9 :</b> Paramètre du modèle Langmuir pour l'adsorption des ions $Ni^{2+}$ .   | 44 |
| <b>Tableau IV.10 :</b> paramètres du model de Freundlich pour l'adsorption des ions $Cu^{2+}$ .   | 44 |
| <b>Tableau IV.11 :</b> Paramètre du modèle de Langmuir pour l'adsorption des ions $Cu^{2+}$   | 44 |

## Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure II.1.</b> Les différents types d'isotherme d'adsorption.  | 11 |
| <b>Figure IV.1:</b> masse de grignon avant et après leur passage au four à moufle.                                      | 25 |
| <b>Figure IV.2:</b> Analyse thermogravimétrique du grignon d'olive carbonisé  | 26 |
| <b>Figure IV.3:</b> spectre infrarouge du grignon d'olive lavé.   | 27 |
| <b>Figure IV.4:</b> spectre infrarouge du grignon carbonisé en absence d'oxygène..                                      | 28 |
| <b>Figure IV.5:</b> Photographie au M.E.B du Charbon activé.  | 30 |
| <b>Figure IV.6 :</b> Photographie au M.E.B du Charbon activé après le dosage.   | 30 |
| <b>Figure IV.7 :</b> Photographie au M.E.B du Charbon commercial.   | 31 |
| <b>Figure IV.8 :</b> Photographie au M.E.B du Charbon commercial après le dosage.                                       | 31 |
| <b>Figure IV.9:</b> Photographie au M.E.B du Charbon pyrolysé.  | 32 |
| <b>Figure IV.10:</b> Photographie au M.E.B du Charbon pyrolysé après le dosage.   | 32 |
| <b>Figure IV.11 :</b> cinétique d'adsorption des ions $Ni^{2+}$ sur le charbon pyrolysé à différent pH.                 | 34 |
| <b>Figure IV.12 :</b> cinétique d'adsorption des ions $Ni^{2+}$ sur le charbon activé à différents pH.                  | 34 |
| <b>Figure IV.13:</b> cinétique d'adsorption des ions $Ni^{2+}$ sur le charbon commercial à différents pH.               | 35 |
| <b>Figure IV.14 :</b> cinétique d'adsorption des ions $Cu^{2+}$ sur le charbon pyrolysé à différents pH.                | 35 |
| <b>Figure IV.15 :</b> cinétique d'adsorption des ions $Cu^{2+}$ sur le charbon activé à différents pH.                  | 36 |
| <b>Figure IV.16:</b> cinétique d'adsorption des ions $Cu^{2+}$ sur le charbon commercial à différents pH                | 36 |
| <b>Figure IV.17 :</b> cinétique d'adsorption du $Ni^{2+}$ sur les différents charbons à différentes concentrations.     | 38 |
| <b>Figure IV.18:</b> le rendement d'adsorption des $Ni^{2+}$ sur les différents charbons à différentes concentrations.  | 39 |
| <b>Figure IV.19 :</b> les masses des ions $Ni^{2+}$ adsorbées sur les différents charbons à différentes concentrations. | 39 |
| <b>Figure IV.20 :</b> cinétique d'adsorption du $Cu^{2+}$ sur les différents charbons à différentes concentrations.     | 40 |

**Figure IV.21:** le rendement d'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  sur les différents charbons à différentes concentrations. 41

**Figure IV.22 :** les masses du  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbées sur les différents charbons actifs à différentes concentration. 41

## Liste des abréviations.

**Cu<sup>2+</sup>** : Ion du cuivre (cuivre bivalent).

**Ni<sup>2+</sup>** : Ion du nickel (Nickel bivalent).

**pH** : Potentiel hydrogène.

**C** : Concentration en ion métallique à l'instant t (mg/L).

**Ce**: Concentration en ion métallique à l'équilibre (mg/L).

**C<sub>0</sub>**: Concentration initiale (mg/l) à t=0.

**Ci**: Concentration initiale en ion métallique à t=0 (mg/L).

**C<sub>f</sub>**: Concentration après adsorption (mg/l)

**Qe**: Capacité d'adsorption à l'équilibre (capacité de fixation par gramme d'adsorbant à l'équilibre) (mg/g).

**C<sub>s</sub>** : Concentration de saturation (mg/l).

**m** : Masse de l'adsorbant ou bien masse de fixateur (g).

**m<sub>0</sub>**: Masse de l'adsorbant à t=0 (mg).

**X<sub>0</sub>** : Masse d'impuretés adsorbées par la première couche par unité de charbon (mg).

**x<sub>m</sub>** : Quantité du masse de soluté pour former la monocouche.

**Q** : Capacité d'adsorption ou bien capacité de fixation par gramme d'adsorbant (mg/g).

**V**: Volume de la solution (ml).

**T** : Taux d'élimination.

**Ct**: Concentration après un temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant (mg/l).

**x** : Quantité des ions métalliques fixés (adsorbés) (mg).

**x/m** : Quantité du soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbat (mg/g).

**Q<sub>m</sub>** : Capacité d'adsorption ultime (mg/g).

**b<sub>1</sub>** : Constante d'équilibre de Langmuir caractéristique de l'adsorbant.

**R** : Constante des gaz parfaits.

**R<sup>2</sup>**: Coefficient de régression.

**K, n** : Constantes expérimentales de Freundlich.

**t** : Temps (mn).

**t<sub>0</sub>**: Temps à l'instant initial (min).

**R** : Rendement en pourcentage (%).

**N** : Normalité (n).

**H** : Taux d'humidité (%).

**C** : Taux de cendres (%).

**P<sub>0</sub>** : Poids de l'adsorbant à t=0.

**P<sub>1</sub>** : Poids final des cendres.

**SM** : Solution mère.

**ABS** : Absorbance.

**λ** : Longueur d'onde (nm).

**SEAAL** : Entreprise des eaux et de l'assainissement d'Alger (station de traitement d'eau potable d'Algérie).

**SAA** : Spectrométrie d'adsorption atomique.

**UV-Visible** : Spectrophotomètre ultra violet visible.

**LECMM** : laboratoire élaboration et caractérisation des matériaux et modélisation.

**MEB** : Microscopie électronique à balayage.

**IR** : Spectrométrie Infrarouge.

**BET**: BRUNAUER-EMMET-TELLER.

**H<sup>+</sup>** : Ion d'hydrogène.

**OH<sup>-</sup>** : Ion d'hydroxyde.

**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**: Acide phosphorique.

**ZnCl<sub>2</sub>** : Chlorure de zinc.

**C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S.3H<sub>2</sub>O**: Bleu de Méthylène.

**HCl** : acide chlorhydrique (chlorure d'hydrogène).

**NaOH** : hydroxyde de sodium appelé également soude caustique.

## **SOMMAIRE**

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| <b>Introduction</b>         | 01 |
| <b>Partie bibliographie</b> |    |

### **Chapitre I: Potabilisation des eaux de surface de Taksebt**

|  |    |
|--|----|
| I.1. Description de la station de TAKSEBT          | 03 |
| I.2. Les eaux de surface                           | 03 |
| I.3. Capacité de la station                        | 03 |
| I.4. Qualité de l'eau à l'entrée de la station     | 04 |
| I.5. Les étapes du traitement de l'eau             | 05 |
| I.5.1 .Dissipation, mélange et réparation          | 05 |
| I.5.2. La coagulation & floculation                | 05 |
| I.5.3. La décantation                              | 06 |
| I.5.4. La filtration                               | 06 |
| I.5.5. Désinfection et stockage de l'eau traitée   | 06 |
| I.5.6.Réservoir d'eau traitée et Chambre de sortie | 07 |
| I.6. Qualité de l'eau à la sortie de la station    | 07 |

### **Chapitre II : Généralité sur l'adsorption**

|   |    |
|---|----|
| II.1. Définition de l'adsorption              | 08 |
| II.2. Les types d'adsorption                  | 08 |
| II.2.1.Chimisorption                          | 08 |
| II.2.2.physisorption                          | 08 |
| II.3. Le mécanisme d'adsorption               | 09 |
| II.4. Facteurs influençant l'adsorption       | 09 |
| II.5. Isothermes d'adsorption                 | 10 |
| II.6. Modélisation de l'équation d'adsorption | 12 |
| II.7. Généralité sur les adsorbants           | 14 |
| II.7.1. Définition d'un adsorbant             | 14 |
| II.7.2. Structure de l'adsorbant              | 15 |
| II.7.3. Principaux types d'adsorbants         | 15 |
| II.7.4. Critères du choix d'un adsorbant      | 17 |
| II.7.5. Le charbon actif                      | 17 |

|  |    |
|--|----|
| II.7.5.1. Les grignons d'olive comme charbon actif | 17 |
|--|----|

## **Partie Expérimentale**

### **Chapitre III : Matériels et Méthodes**

|  |    |
|--|----|
| III.1 Préparation du charbon actif à base de grignon d'olive               | 19 |
| III.1.1. Prétraitement de la matière première                              | 19 |
| III.1.2. Carbonisation sans oxygène (la pyrolyse)                          | 19 |
| III.1.3. carbonisation en présence d'oxygène                               | 19 |
| III.1.3.1 Activation chimique  | 19 |
| III.1.3.2. Lavage  | 20 |
| III.1.3.3. Séchage   | 20 |
| III.2. Caractérisations des charbons actifs                                | 20 |
| III.2.1 Le taux d'humidité   | 20 |
| III.2.2. le taux de cendres  | 20 |
| III.2.3. Mesure du pH  | 21 |
| III.2.4. Le MEB  | 21 |
| III.2.5. L'analyse structurale par spectroscopie infrarouge                | 21 |
| III.3. Etude de la capacité d'adsorption des charbons actifs               | 22 |
| III.3.1. Essais d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs  | 22 |
| III.3.2. Essais d'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Ni}^{2+}$ | 24 |
| III.3.2.1 Essais d'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$                    | 24 |
| III.3.2.2. Essais d'adsorption des ions $\text{Ni}^{2+}$                   | 26 |

### **Chapitre IV : Résultats et Discussion**

|   |    |
|---|----|
| IV.1. Préparation de charbon actif à base de grignon d'olive              | 25 |
| IV.1.1. Analyse thermogravimétrique                                       | 26 |
| IV.2. Caractérisations des charbons actifs                                | 26 |
| IV.2.1. Analyse physico-chimique  | 26 |
| IV.2.2. Analyse infrarouge  | 27 |
| IV.2.3. Microscopie électronique à balayage                               | 29 |
| IV.3. Etude de la capacité d'adsorption des charbons actifs               | 33 |
| IV.3.1. Essais d'adsorption du bleu de méthylène                          | 33 |
| IV.3.2. Essais d'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Ni}^{2+}$ | 33 |

|   |    |
|---|----|
| IV.3.2.1 Optimisation du pH pour l'adsorption des ions $\text{Ni}^{2+}$ sur les trois charbons  | 33 |
| IV.3.2.2. Optimisation du pH pour l'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ sur les trois charbons   | 35 |
| IV.3.3. Etude de la cinétique d'adsorption des ions $\text{Ni}^{2+}$ et $\text{Cu}^{2+}$ sur les charbons actifs en fonction des différentes concentrations | 38 |
| IV.4. Modélisation du phénomène d'adsorption  | 43 |
| IV.4.1. Application de l'équation de Freundlich et Langmuir à l'adsorption des ions $\text{Ni}^{2+}$  | 43 |
| IV.4.2. Application de l'équation de Freundlich et Langmuir à l'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$  | 44 |
| <b>Conclusion générale</b>  | 46 |
| Références bibliographiques   |    |

# **INTRODUCTION**

Les méthodes de traitement des eaux sont nombreuses et variées. Mais l'une des techniques les plus efficaces reste l'adsorption de polluants par des matériaux poreux. Le charbon actif est le plus utilisé dans l'adsorption des matières organiques et des métaux dissouts dans l'eau ainsi que pour l'élimination des odeurs des eaux. Actuellement, beaucoup de travaux de recherche qui ont été publiés sur l'adsorption des métaux lourds par le charbon actifs. Ces travaux montrent que celui ci est très efficace.

L'adsorption demeure l'une des techniques d'élimination des polluants organiques et métalliques la plus utilisée pour son efficacité, la facilité de sa mise en œuvre et son coût d'investissement accessible. Cette méthode nécessite le choix d'un adsorbant qui présente de bonnes caractéristiques (surface spécifique élevée, disponibilité, prix de revient bas et son impact sur l'environnement...).

Dans ce travail, nous avons préparé des charbons actifs à partir de sous produit (grignons d'olive) par des différentes méthodes (pyrolyse, activation chimique), l'influences de la durée d'activation et la quantité de l'agent activant sur les propriétés physico-chimiques des charbons ont été déterminées en termes de surface spécifique, d'évolution de la distribution des pores.

Le charbon actif obtenu a été analysé par la spectroscopie IR et la microscopie électronique à balayage (MEB).

La capacité d'adsorption du charbon préparé a été estimée par le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich. Donc, l'objectif est au premier plan, d'élaborer un procédé d'activation simple et peu coûteux de ces polluants; d'adapter ce procédé pour produire, si c'est possible industriellement, du charbon actif. Par la suite, les propriétés physico-chimiques développées par les différents charbons feront l'objet d'une comparaison entre les charbons qu'on a préparé et le charbon commercial utilisé dans la station de traitement des eaux potable de Taksebt.

Et depuis le lancement à ce jour de la station de TAKSEBT, on n'a pas rencontré de pollution due aux métaux lourds, nous avons simulé une éventuelle contamination par les polluants et nous avons suggéré une élimination par le procédé d'adsorption.

## INTRODUCTION

---

Enfin, nous évaluerons la capacité de ces charbons à adsorber le cuivre et le nickel, polluants couramment rencontrés dans les eaux à travers le monde.

L'efficacité du procédé d'adsorption de ces métaux sur les grignons d'olive activés et pyrolysés a été ainsi étudiée en fonction des différents pH et des différentes concentrations en cuivre et en nickel dans une solution aqueuse.

La présente étude a donc pour but de créer une alternative homogène à base de grignons d'olives avec des caractéristiques physico-chimiques plus performantes, plus écologique avec un pouvoir d'adsorption plus élevé.

# **Chapitre I**

Potabilisation des eaux de surface de Taksebt

### I.1. Description de la station

La station de traitement des eaux potables de TAKSEBT, Située dans la wilaya de TIZI OUZOU, a été mise en service en Mai 2007. Elle s'étend sur une superficie de 34 hectares, et elle a été dimensionnée pour traiter un débit maximal d'eau de 616 000 m<sup>3</sup>/j.

L'eau qui alimente la station arrive de façon gravitaire sur une distance de 8 km du barrage TAKSEBT qui est alimenté à son tour par l'oued AISSI et de l'oued BOUGDOURA. Elle est conçue pour l'alimentation en eau potable la wilaya de TIZI OUZOU et le grand ALGER.

### I.2. Les eaux de surface

Les eaux de surface proviennent surtout des pluies, et sont constituées d'un mélange d'eaux de ruissellement et d'eaux souterraines. Ces eaux se regroupent en cours d'eau et sont caractérisées par une surface de contact entre l'eau et son environnement, Elles sont toujours en mouvement, avec une vitesse variable. Elles peuvent se retrouver stockées dans des réservoirs naturels (lacs) ou artificiels (barrages), de profondeur variable.

Leur composition est extrêmement variable, liée à la nature des surfaces traversées et aux échanges eau/atmosphère (les eaux se chargeant en gaz dissous : O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, azote...). [1]

### I.3. Capacité de la station

La production nominale de la station de traitement de TAKSEBT est de 605 000 m<sup>3</sup>/j(7000 l/s) basée sur un approvisionnement en eau brute de 616 000 m<sup>3</sup>/j. [2]

Débit d'eau brute : 616 000 m<sup>3</sup>/j

Volume des boues extraites des clarificateurs : 7 400 m<sup>3</sup>/j

Volume des boues extraites des filtres : 3 600 m<sup>3</sup>/j

Production d'eau traitée : 605 000 m<sup>3</sup>/j

La capacité hydraulique nominale de la station est de 647 000 m<sup>3</sup>/j, prenant en compte un débit recyclé de 5% du débit d'eau brute.

Les variations de débits d'eau traitée prévues sont de :

• Débit minimum : 202 000 m<sup>3</sup>/j

• Débit moyen : 474 000 m<sup>3</sup>/j

- Débit maximum (nominale) : 605 000 m<sup>3</sup>/j

#### I.4. Qualité de l'eau à l'entrée de la station

La conception de l'usine de traitement est basée sur les valeurs du tableau suivant. [2]

- **Tableau I.1** : Valeurs contractuelles relatives aux caractéristiques de l'eau brute [3].

| Paramètres                     | Unité                  | Valeurs contractuelles |        |        |
|--------------------------------|------------------------|------------------------|--------|--------|
|                                |                        | Min                    | Max    | Normes |
| pH                             |                        | 7.00                   | 9.00   | 8.00   |
| Couleur                        | Hazen                  | 5                      | 25     | 6      |
| Turbidité                      | NTU                    | 1                      | 100    | 5      |
| Conductivité                   | µs/cm                  | 300                    | 800    | 500    |
| Température                    | C                      | 10                     | 30     | 18     |
| Ammoniac                       | mg/l N                 | 0.01                   | 0.2    | 0.05   |
| Nitrite                        | mg/l N                 | <0.001                 | 0.05   | 0.002  |
| Nitrate                        | mg/l N                 | 0.5                    | 4      | 1      |
| Matières organique             | mg/l O                 | 2.5                    | 10     | 3.5    |
| Alcalinité                     | mg/l CaCo <sub>3</sub> | 100                    | 250    | 160    |
| Dureté total                   | mg/l CaCo <sub>3</sub> | 100                    | 350    | 200    |
| Calcium                        | mg/l ca                | 20                     | 70     | 40     |
| Magnésium                      | mg/l Mg                | 15                     | 60     | 24     |
| Sodium                         | mg/l Na                | 5                      | 60     | 15     |
| Chlorure                       | mg/l Cl                | 10                     | 70     | 30     |
| Sulfate                        | mg/l SO <sub>2</sub>   | 20                     | 100    | 40     |
| Orthophosphate                 | mg/l P                 | <0.01                  | 0.2    | 0.05   |
| Fer (total)                    | mg/l Fe                | 0.05                   | 5      | 0.15   |
| Manganèse (total)              | mg/l Mn                | <0.01                  | 0.1    | 0.02   |
| Silice réactive                | mg/l SiO <sub>2</sub>  | 0.1                    | 10     | 5      |
| Oxygène dissout                | mg/l O                 | 4.0                    | 10.0   | 8.0    |
| Demande biochimique en Oxygène | mg/l O                 | 0.2                    | 10.0   | 1.0    |
| Demande chimique en oxygène    | mg/l O                 | <10                    | 60     | 20     |
| Coliformes totaux              | MPN/100ml              | 10                     | 10 000 | 200    |
| E. coli                        | MPN/100ml              | 5                      | 5 000  | 100    |
| Chlorophylle a                 | mg/m <sup>3</sup>      | <5                     | 40     | 15     |

### **I.5. Les étapes du traitement de l'eau**

La station de TAKSEBT est composée de deux chaînes de traitement identiques. L'eau traitée au niveau de la station passe par plusieurs ouvrages avant d'arriver au bout de la station. Les différentes étapes de traitement sont:

- Dissipation, mélange et réparation
- La coagulation et floculation
- La décantation
- La filtration
- Désinfection et stockage de l'eau traitée

#### **I.5.1. Dissipation, mélange et répartition**

L'arrivée d'eau brute à la station de TAKSEBT se fait dans la chambre de dissipation. L'eau surnageant des déssableurs et également retournée dans la chambre de dissipation. Les déversoirs en sortie de la chambre assurent un niveau minimum, donc un volume tampon capable de tranquilliser l'arrivée d'eau brute. Si nécessaire, il est possible de procéder à une préchloration dans l'ouvrage, principalement dans le but de limiter la présence d'organismes (algues, bactéries, plancton) susceptibles de proliférer dans les filières de traitement. [2]

L'eau brute passe ensuite à travers la chambre de mélange. Cet ouvrage assure un temps de contact suffisant pour assurer le mélange homogène des réactifs.

#### **I.5.2. La coagulation – floculation**

L'opération de coagulation-floculation a pour but de faciliter l'élimination des particules en suspensions et des colloïdes par la déstabilisation des ces particules puis la formation de floes par adsorption et agrégation. Les floes ainsi formés seront décantés et filtrés par la suite. [2]

Dans la station de TAKSEBT, le coagulant utilisé est le sulfate d'alumine, il est donc introduit dans l'eau afin de neutraliser les charges négatives qui sont à l'origine du maintien en suspension stable.

### **I.5.3. La décantation**

L'objectif de la décantation est de séparer les particules flocculées de l'eau clarifiée. Une partie des MES décantée est conservée en fond de l'ouvrage, formant un lit de boue.

L'eau entrante traverse ce lit de boue de bas en haut. Les floccs nouvellement formés en entrée du décanteur passent à travers le lit de boue, entrent en contact avec les floccs conservés et s'y agrègent.

L'ajout de polymère en amont des décanteurs, sur les déversoirs de l'ouvrage de répartition permet la concentration des MES en floccs plus facilement décantables.

### **I.5.4. La filtration**

La filtration est le processus qui vient juste après la décantation. L'eau admise à ce niveau est filtrée de façon gravitaire à travers un lit de sable pour éliminer les matières en suspension.

L'eau filtrée est ensuite collectée par des buselures traversant la dalle planché qui supporte les matériaux filtrants.

Des vannes régulantent augmentent ou diminuent le débit de manière à garder un niveau d'eau stable au dessus du filtre, quelque soit le niveau de colmatage. L'eau est ensuite dirigée vers le canal d'eau filtrée.

Lorsque le filtre est colmaté, une demande de lavage automatique est générée. Elle consiste principalement en l'injection d'air et d'eau au travers du filtre, à contre-courant. L'eau permet d'entraîner les particules capturées par le sable. L'air permet de fluidiser et de brasser la couche de sable.

### **I.5.5. Désinfection et stockage de l'eau traitée**

La désinfection finale de l'eau traitée est faite dans des cuves de contact, après injection de chlore.

La sortie des cuves de contact, vers les réservoirs d'eau traitée, se fait par-dessus un déversoir. Par conséquent, le niveau d'eau dans les cuves de contact en service est quasiment

constant. Le lait de chaux est injecté au dessus du déversoir.

### I.5.6. Réservoir d'eau traitée et Chambre de sortie

Les réservoirs d'eau traitée jouent le rôle de bassin de stockage, permettant de conserver une réserve de production de 1,5 heure au débit nominal de production (605 000 m<sup>3</sup>/j).

Les réservoirs débouchent dans une chambre de sortie. La chambre de sortie assure la distribution de l'eau vers les conduites de sortie d'eau traitée.

Les pompes d'eau de service, ainsi que les pompes de dilution de chaux sont alimentées depuis cette chambre.

### I.6. Qualité de l'eau à la sortie de la station

La station de traitement est conçue pour pouvoir assurer une alimentation fiable et continue en eau potable, exempte d'organismes pathogènes.

Dans les conditions de qualité de l'eau contractuelles et d'une exploitation normale, la qualité finale de l'eau après traitement doit être conforme aux normes.

**Tableau I.2** : Analyses et contrôle de qualité quotidiennes.

| Analyses contrôle la qualité quotidiennes | Résultats                        |
|---|----------------------------------|
| Turbidité (avant injection de chaux)      | inférieure à 1,0 NTU             |
| Goût et odeur                             | acceptables pour le consommateur |
| Couleur                                   | inférieure à 5° Hazen            |
| Aluminium (Al)                            | inférieur à 0,2 mg/l             |
| Fer (Fe)                                  | inférieur à 0,3 mg/l             |
| Manganèse (Mn)                            | inférieur à 0,1 mg/l             |
| pH  | 6,5 à 8,5                        |

- ✓ E coli ou bactérie thermotolérante néant sur tout échantillon de 100 ml
- ✓ Total bactéries coliformes néant sur tout échantillon de 100 ml

En ce qui concerne les autres paramètres individuels, ils sont inférieurs aux valeurs désirables. [2].

# **Chapitre II**

Généralité sur l'adsorption

### II.1. définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène interfacial où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, donc 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 s'appelle « l'adsorption ». [4]

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 ainsi que l'élimination des métaux lourds qui peuvent être dissouts dans l'eau. [5]

### II.2. Les types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption :

- Adsorption physique (physisorption).
- Adsorption chimique (chimisorption).

#### II.2.1. Adsorption Physique

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène physique met en jeu de faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. L'adsorption physique est un phénomène réversible, peu spécifique, rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption physique qui est comprise entre 5 et 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et considérée comme faible. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche ou multicouches. [6]

#### II.2.2. Adsorption Chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est une adsorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes. Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Les molécules adsorbées subissent, généralement des changements dans leurs structures chimiques. [7]

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée. [8]

### II.3. Le mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en trois étapes :

- ✓ Diffusion externe: elle correspond au transfert du soluté (molécules de la Phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
- ✓ Diffusion interne : Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- ✓ Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

### II.4. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après : Surface spécifique; Porosité; Nature de l'adsorbat; Polarité; pH; Température. [9]

- **Température**

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). [10]

- **Influence du pH**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption.[11]

- **Surface spécifique**

Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption. [11]

- **Solubilité de l'adsorbat**

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption. On constate que Les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités.

- **Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine.

- **Structure moléculaire de l'adsorbat**

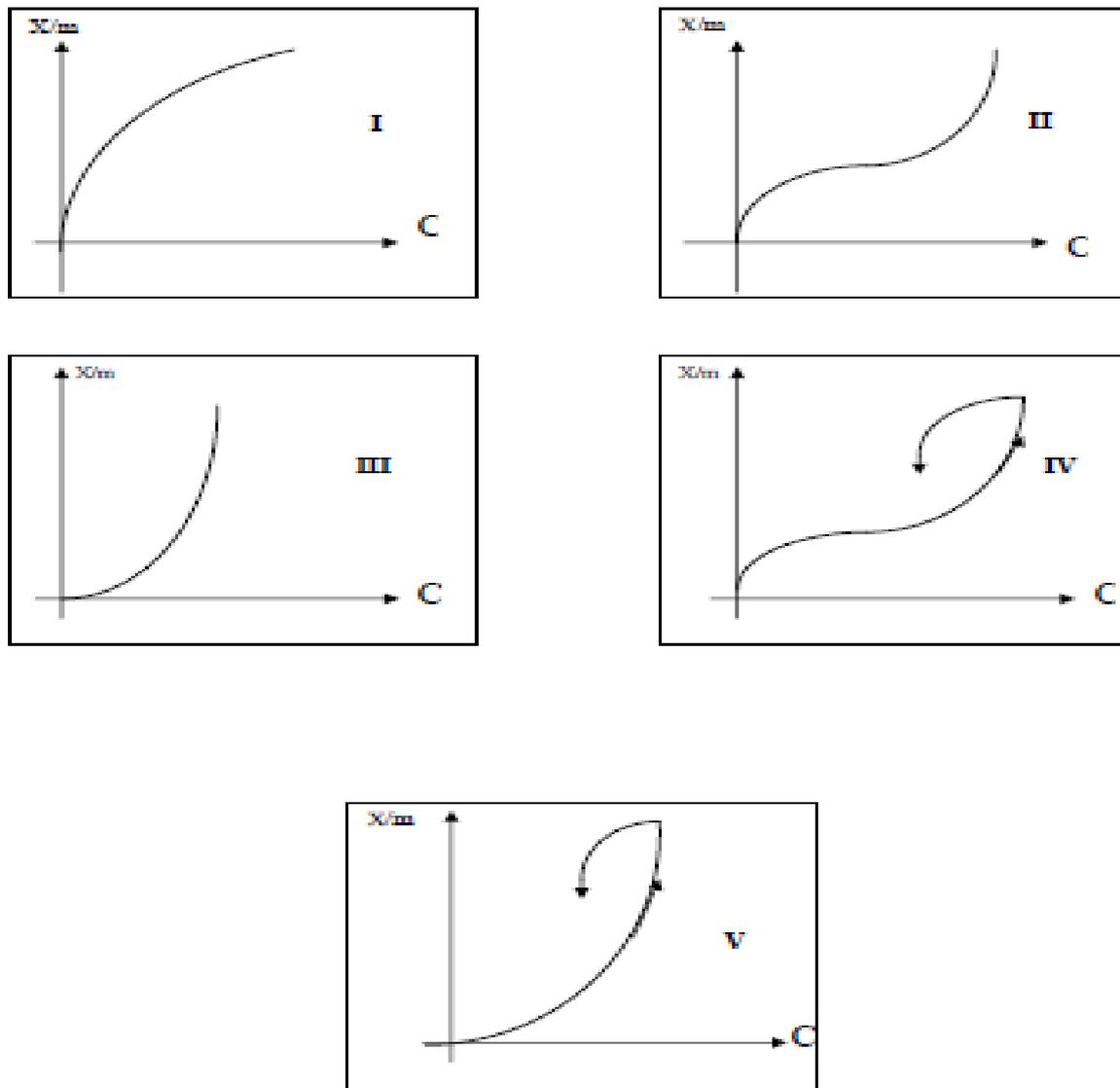
Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles.

## **II.5. Isothermes d'adsorption**

L'examen d'un grand nombre des résultats publiés par différents chercheurs a permis : en 1940 à BRUNUVER, DERMING et TELLER de proposer cinq types d'isotherme.

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. [12]

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié, les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et *al.* (1960).[13]



**Figure II.1.** Les différents types d'isotherme d'adsorption.

- **Isotherme de type I**

L'interprétation classique de cette isotherme qu'elle est relative à une adsorption pour une couche monomoléculaire complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide microporeux de diamètre inférieur à  $25\text{\AA}$ . [14]

- **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 totalement recouverte d'une couche monomoléculaire. Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est

totalelement saturée. La polycouche peut alors se formée et le nombre de polycouche peut être important au fur et à mesure que la pression relative augmente. [14]

- **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. [14]

- **Isotherme de type IV**

La pente croit à des pressions relativement élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée ; 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. La quantité adsorbée ne varie alors plus beaucoup, d'où la présence d'un palier. [14]

- **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. [14]

## **II.6. Modélisation de l'équation d'adsorption**

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbat, plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés. Les plus utilisés sont les suivants .

- **Modèle d'adsorption de Langmuir**

Ce modèle est très utile pour l'adsorption d'un soluté à la surface d'un solide ; qui est liée à la couverture des sites d'adsorption par une monocouche ; C'est un modèle simple qui est basé sur les conditions suivantes:

- ✓ Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène ».
- ✓ Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule.
- ✓ Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. [15]

Il est décrit par l'expression suivante :

$$x = x_m \frac{b C}{b C + 1} \quad (1)$$

Avec :

$x$  : Masse du soluté adsorbé (mg).

$x_m$  : Masse de soluté pour former la monocouche.

$b$  : constante.

$C$ : concentration du soluté (mg/l).

Sa formule linéaire s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot b} \quad (2)$$

- **Modèle d'adsorption de Freundlich**

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

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

L'équation empirique de FREUNDLICH est la suivante

$$\frac{x}{m} = K C^n \quad (3)$$

$\frac{x}{m}$  : La quantité du soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

$K, n$  : constante.

$C$  : la concentration du soluté (mg/l).

D'où  $K$  et  $n$  sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque adsorbant à température  $T$ .

L'équation linéaire de Freundlich est la suivante :

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e \quad (4)$$

- **Isotherme d'adsorption de BRUNAUER-EMMET-TELLER (B.E.T)**

L'isotherme de (BET) a été proposée en 1938. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Formation de plusieurs couches successives de molécules sur l'adsorbant.
- ✓ la surface de l'adsorbant est plane.
- ✓ il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- ✓ la chaleur d'adsorption de la 1<sup>ère</sup> couche est uniforme.
- ✓ la chaleur d'adsorption des couches suivantes est assimilée à la chaleur de liquéfaction.

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

$$\frac{X}{m} = \frac{K C_e X_0}{(C_s - C_e) \left[ 1 + \frac{(K-1)C_e}{C_s} \right]} \quad (5)$$

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

$C_s$  : Concentration de saturation.

$K$  : Coefficient déterminé empiriquement.

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

On utilise la transformation de la (BET) suivante :

$$\frac{C_e}{X/m (C_s - C_e)} = \frac{1}{K X_0} + \frac{(k-1)}{K X_0} \frac{C_e}{C_s} \quad (6)$$

## II .7. Généralités sur les adsorbants

### II.7.1. Définition d'un adsorbant

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m<sup>2</sup>/g et jusqu'à ou plus de 1000 m<sup>2</sup>/g) donc ils sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique et leur porosité. [16]

Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbées à la surface interne d'adsorbant, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la

distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière. [17]

### **II.7.2. Structure de l'adsorbant**

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact est grande. Ce qui va alors augmenter le pouvoir de rétention de l'adsorbant, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

### **II.7.3. Principaux types d'adsorbants**

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau ci-après :

**Tableau II. 1** : Les différents types d'adsorbants [16].

|                       | Caractéristiques   |  |
|-----------------------|--|--|
|                       | Origine (précurseur)   | Méthode d'obtention et principales caractéristiques  |
| Les charbons actifs   | - Charbon ou matériau végétal.   | - préparés par pyrolyse.<br>- plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement  |
| Les zéolithes         | - Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2 M, n SiO_2)$ .<br>( M est un métal alcalin ou alcalino-terreux, $n \geq 1$ ). | - cristaux de synthèse.<br>- 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.<br>- surface couverte de groupements Al OH<br>- adsorption préférentielle par liaison hydrogène.<br>- adsorbants amorphes, moyennement polaire et hydrophiles.<br>- surface spécifique 150 à 300 $m^2/g$ .      |
| Les gels de silice    | $(SiO_2)_n, (H_2O)_x$  | - procédé hydrothermal.<br>(formation du $[Si(OH)_4]$ puis polycondensation progressive)<br>- surface couverte de groupements Si OH.<br>- adsorption préférentielle par liaison hydrogène.<br>- surface spécifique 350 à 800 $m^2/g$ . |
| Le noir animal        | Os d'animaux   | - Carbonisation en absence d'air<br>- 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.<br>- structure cristalline différente de celle des Zéolithes.   |

**II.7.4. Critères du choix d'un adsorbant**

- ✓ La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre entités.
- ✓ La surface spécifique.
- ✓ La distribution de tailles des grains.
- ✓ Le facteur de forme ou de rugosité.
- ✓ La distribution des tailles de pores.

**II.7.5. Le charbon actif**

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées. Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques  $\mu\text{m}$  de dimension, soit sous forme de grain. Il possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir les fluides amenés à son contact. [18]

**II.7.5.1. Les grignons d'olive comme charbon actif**

les grignons d'olive sont considérés comme des produits de récupération, renfermant 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. [19]

En fait, 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. [19]

# **Chapitre III**

Matériels et méthodes

**MATERIEL ET PRODUITS UTILISES****Matériels utilisés**

Verrerie de laboratoire.

- Balance.
- Four à moufle.
- pH mètre.
- étuve.
- Plaque d'agitation.
- Barreau magnétique.
- Spectrophotomètre UV-Visible.
- Spectrométrie d'adsorption atomique.

**Produits utilisés**

- Solution d' $\text{H}_3\text{PO}_4$  (3 N),
- Solution de  $\text{ZnCl}_2$  (2N),
- Charbon actif.
- Eau distillée.
- Bleu de Méthylène  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
- solution  $\text{HCl}$ (0.1N)
- solution  $\text{NaOH}$ (0.1N).

**III.1 Préparation du charbon actif à base de grignon d'olive****III.1.1. Prétraitement de la matière première**

Le grignon d'olive est lavé à l'eau abondamment, afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage claire. Puis on le sèche dans une étuve, ensuite la matière première subit un broyage grossier avec un broyeur électrique.

On a deux méthodes de préparation du charbon actif :

**III.1.2. Carbonisation sans oxygène (la pyrolyse)**

Le grignon d'olive est mis dans des creusés puis dans un four à moufle pour être pyrolysé à 420°C pendant 4h.

Le programme de température est défini comme suit :

- Une vitesse de chauffe de 5°C.min<sup>-1</sup> de la température initiale jusqu'à 420°C.[20]
- Puis un palier de 3 heures est respecté à cette température.
- Enfin, une descente libre en température jusqu'à la température ambiante.

Il se produit une modification du matériau grâce à des réactions chimiques multiples et complexes et qui permettent de donner un charbon presque pur. Le charbon obtenu après la pyrolyse est broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre.

**III.1.3. carbonisation en présence d'oxygène**

Le grignon obtenu est carbonisé à une température de 400°C dans un four à moufle pendant 30 minutes.

Ensuite, après l'étape de la carbonisation (prétraitement), le matériau n'est que faiblement poreux. Pour développer sa structure poreuse on lui fait subir une activation chimique qui a pour but d'augmenter sa surface spécifique.

**III.1.3.1.Activation chimique**

Une fois la matière première est carbonisée, le mélange subit une opération très importante qui est l'activation chimique aux moyens d'agents activants appropriés et selon différentes proportions.

L'activation chimique s'effectue à une température de 115°C pendant 03h après imprégnation du précurseur par un agent activant acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (3N) et le chlorure de Zinc ZnCl<sub>2</sub> (2N) en raison de leur caractère déshydratant dans un ballon muni d'un réfrigérant, puis on utilise un bain de sable pour garantir un chauffage homogène sur toute la surface du ballon.

**III.1.3.2.Lavage**

Après refroidissement, le charbon actif est ensuite abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès d'agent activant ainsi que la fraction soluble des cendres.

**III.1.3.3.Séchage**

Le charbon actif proprement dit est ensuite séché à une température de 105 °C pendant 30 min.

**III.2. Caractérisations des charbons actifs**

L'étude de la variation ou bien la perte en eau et en matière organique se fait par la variation de la température pendant un intervalle de temps.

**III.2.1 Le taux d'humidité**

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

**Mode opératoire**

L'adsorbant de masse  $m_0$  (5g) est mis à sécher à l'étuve à 105°C pendant une heure. Soit  $m_1$  la masse finale de charbon actif.

Le taux d'humidité est exprimé par la relation :

$$H(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100 \quad (6)$$

**II.2.2. le 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  $P_1$  le poids du charbon actif mis dans le creuset. On place ensuite le creuset dans un four à 600°C pendant 45 min. Après refroidissement, on pèse à nouveau le creuset, soit  $P_2$  le poids des cendres dans le creuset. On exprime le taux de cendres par l'équation :

$$C(\%) = \frac{P_2}{P_1} * 100 \quad (7)$$

**III.2.3.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**

On met 1g de l'adsorbant dans un litre d'eau distillée puis on le laisse au repos pendant 24h, ensuite on mesure son pH à l'aide d'un pH mètre à la température ambiante.

**III.2.4.Le MEB**

C'est une technique microscopique qui nous permet d'étudier la microstructure et la porosité des charbons actifs, avec un microscope électronique à balayage (MEB) de marque PHILIPS XL 20 au niveau du laboratoire de recherche de UMMTO.

**III.2.5. L'analyse structurale par spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales qui permet l'identification des groupements fonctionnels à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier couplé, et un calculateur digital permettant le tracé des spectres entre [4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ ].

### III.3. Etude de la capacité d'adsorption des charbons actifs

#### III.3.1. Essai d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs

Le bleu de méthylène est une molécule organique de formule brute :  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$

L'objectif d'étude de l'évolution du taux d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif est de tester le pouvoir adsorbant.

- **Cinétique d'adsorption sur le Charbon Actif**

Dans une fiole de 1000 ml, on prépare une solution de Bleu de Méthylène à 10mg/l à partir de la solution mère de 1g/l.

Après on met en contact la solution du bleu de méthylène avec 1g de charbon actif sous agitation dans un Becher en utilisant la plaque d'agitation et le barreau magnétique, pendant 30min.

La solution ensuite est filtrée puis analysée par spectrophotométrie UV visible afin de déterminer la quantité de réactifs adsorbés sur le charbon dans le domaine de visible ( $\lambda = 660\text{nm}$ ).

Le taux d'élimination du polluant par le charbon est exprimé en pourcentage, après 30 minutes de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.

- La capacité d'adsorption est exprimée par la relation suivante:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_f) \times V}{m} \quad (8)$$

$Q_e$  : capacité d'adsorption (mg/g).

$C_0$  : concentration initiale (mg/l) à  $t=0$ .

$C_f$  : concentration après adsorption.

$V$  : volum de la solution (l).

$m$  : masse de l'absorbant (g).

- Le taux d'élimination est exprimé par la relation:

$$\text{Taux d'élimination}(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \% \quad (9)$$

$C_0$  : concentration initiale.

$C_t$ : concentration après 30 minutes de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.

### **III.3.2.Essai d'adsorption des ions $Cu^{2+}$ et $Ni^{2+}$**

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique qui permet de doser toute sorte d'échantillon. Elle se base sur le phénomène d'absorption par résonance où la concentration est reliée à l'intensité de l'absorption selon la loi de Beer-Lambert. En ce qui concerne notre étude, la mesure des concentrations résiduelles a pour but d'étudier l'évolution du taux d'adsorption du cuivre et du nickel sur le charbon actif, ces analyses ont été effectuées au niveau du laboratoire de recherche LECMM de la faculté génie mécanique avec une spectrométrie de marque SHIMADZU AA 6200.

#### **III.3.2.1 Essais d'adsorption des ions $Cu^{2+}$**

- **Etude de la cinétique d'adsorption des ions  $Cu^{2+}$  sur le charbon actif**

Dans une fiole de 100 ml, on fait dissoudre 0.2439 g du sulfate de cuivre  $CuSO_4$  ensuite, en prélevant 21 ml et le mettre dans une fiole d'un litre puis on rajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.[21]

Après on met en contact la solution du cuivre avec 0.8 g de charbon actif sous agitation dans un Becher en utilisant la plaque d'agitation et un barreau magnétique, pendant 120 h.

On fait des prélèvements, ensuite on procède au dosage du cuivre par spectrométrie d'adsorption atomique (SAA).

#### **III.3.2.2. Essai d'adsorption des ions $Ni^{2+}$**

- **Etude de la cinétique d'adsorption du nickel sur le charbon actif**

Dans une fiole de 100 ml, on fait dissoudre 0.4029 g du  $NiCl_2(H_2O)$  ensuite, en prélevant 21 ml et le mettre dans une fiole d'un litre puis on rajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Après on met en contact la solution du NICKEL avec 0.8 g de charbon actif sous agitation dans un Becher en utilisant la plaque d'agitation et le barreau magnétique, pendant 120 min.

En effectuant des prélèvements à des intervalles de temps ensuite on procède au dosage du nickel par spectrométrie d'adsorption atomique (SAA).

# CHAPITRE IV

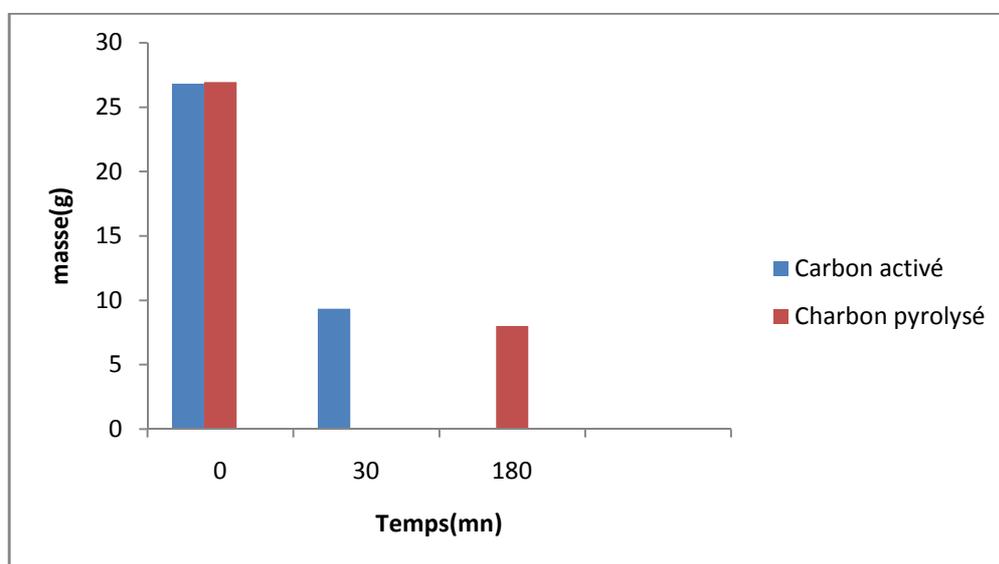
## Résultats et Discussions

### IV.1. Préparation de charbon actif à base de grignon d'olive

Après la carbonisation et la pyrolyse on a obtenu les résultats suivants.

**Tableau IV.1:** masse du grignon d'olive avant et après passage au four à moufle.

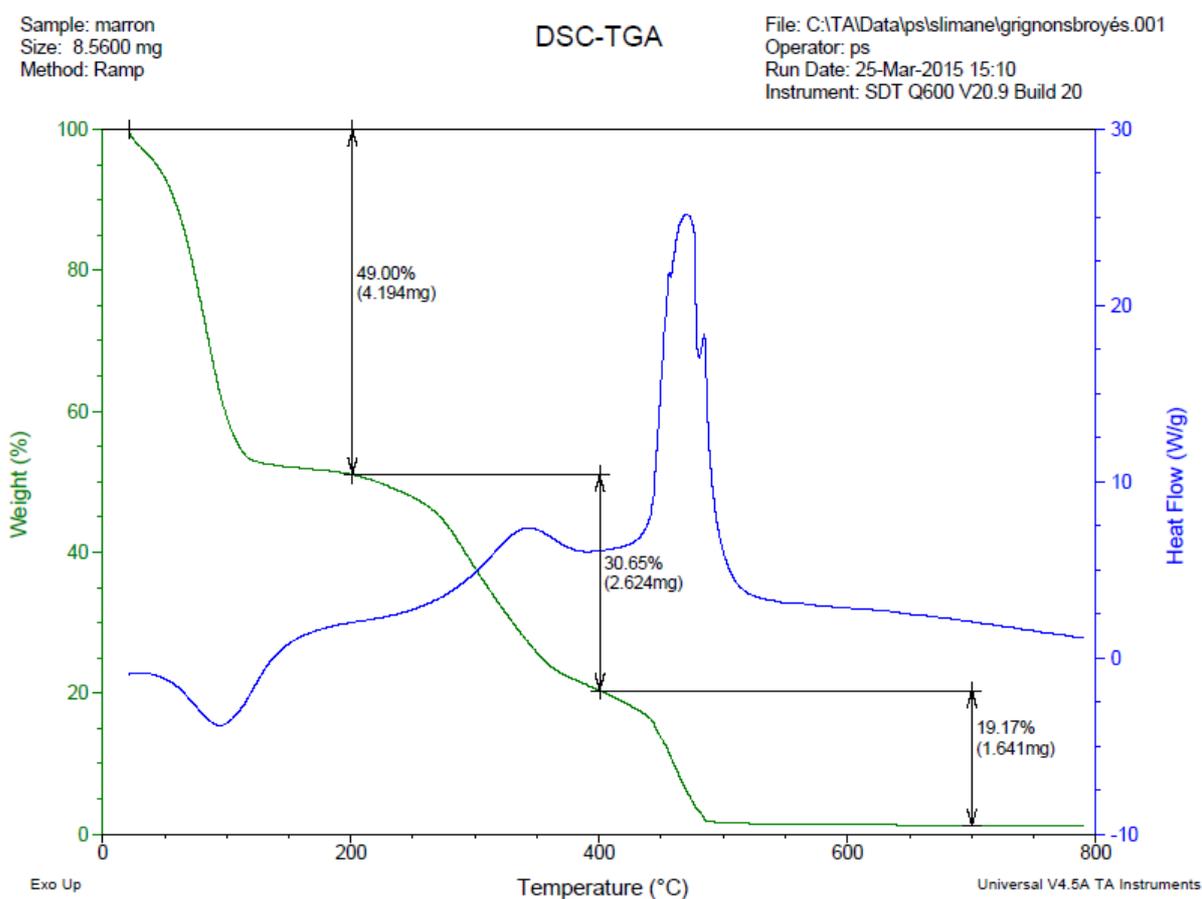
|                       | Grignon carbonisé | Grignon pyrolysé |
|-----------------------|-------------------|------------------|
| A $t = t_0$           | 26,821g           | 26,9627          |
| A $t= 30 \text{ min}$ | 9,3452g           | /                |
| A $t=3\text{h}$       | /                 | 8,0007g          |
| Le rendement          | 34,66%            | 29,83%           |



**Figure IV.1 :** masse de grignon avant et après leur passage au four à moufle.

D'après l'histogramme on voit que la masse de grignon diminue de trois fois au cours des 30 minutes, ceci est dû à la perte en eau et en matière organique contenues dans ce matériau sous l'effet de la température pendant un intervalle de temps.

## IV.1.1. Analyse thermogravimétrique



**Figure IV.2:** Analyse thermogravimétrique du grignon d'olive.

On remarque que la masse diminue lorsque la température augmente. Le bilan énergétique est endothermique jusqu'à environ 450 °C, au-delà il devient exothermique ce qui engendre la rupture des liaisons chimiques du charbon.

## IV.2. Caractérisations des charbons actifs

## IV.2.1. Analyse physico-chimique

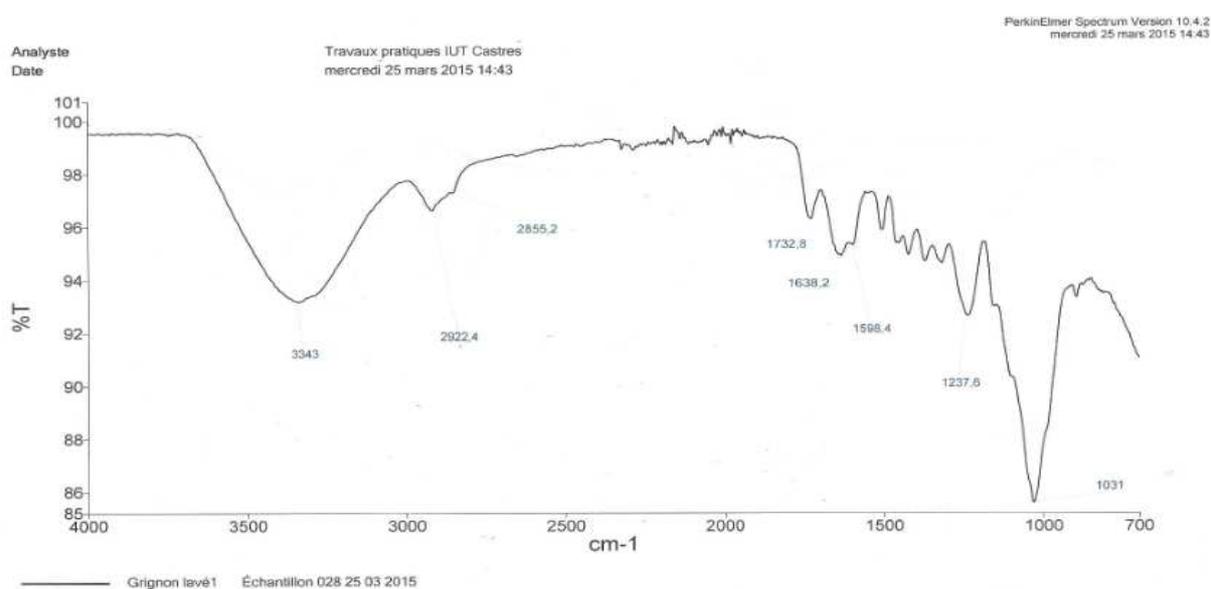
Après avoir obtenu le charbon actif activé et le charbon actif pyrolysé, on procède à leurs caractérisations via une série d'analyses physico-chimiques dont certains résultats sont donnés dans le tableau suivant et comparés à un charbon actif utilisé à la station de Taksebt.

**Tableau IV.2:** une Comparaison entre les caractéristiques de charbon carbonisé, pyrolysé et celui qui utilisé à la station de Taksebt (charbon commercial).

| Caractéristiques    | Charbon activé | Charbon Pyrolysé | Charbon commercial | Normes   |
|---------------------|----------------|------------------|--------------------|----------|
| Humidité (%)        | 1.6            | 5.8              | 4                  | < 5      |
| Taux de cendres (%) | 22             | 31               | 9                  | < 10     |
| pH                  | 5.08           | 5.8              | 7                  | Variable |

- ✓ Le taux d'humidité du charbon activé et commercial se situe dans la norme. Par contre ,celui du charbon pyrolysé est légèrement supérieur à la norme .
- ✓ le taux de cendres de charbon commercial est dans la norme par contre le charbon activé et le charbon pyrolysé ont dépassés la norme.
- ✓ Le pH du charbon commercial est neutre par contre celui pyrolysé est légèrement acide. Cela est dû à l'utilisation de l'eau distillée dont le pH est environ de 6.

#### IV.2.1.1. Analyse infrarouge

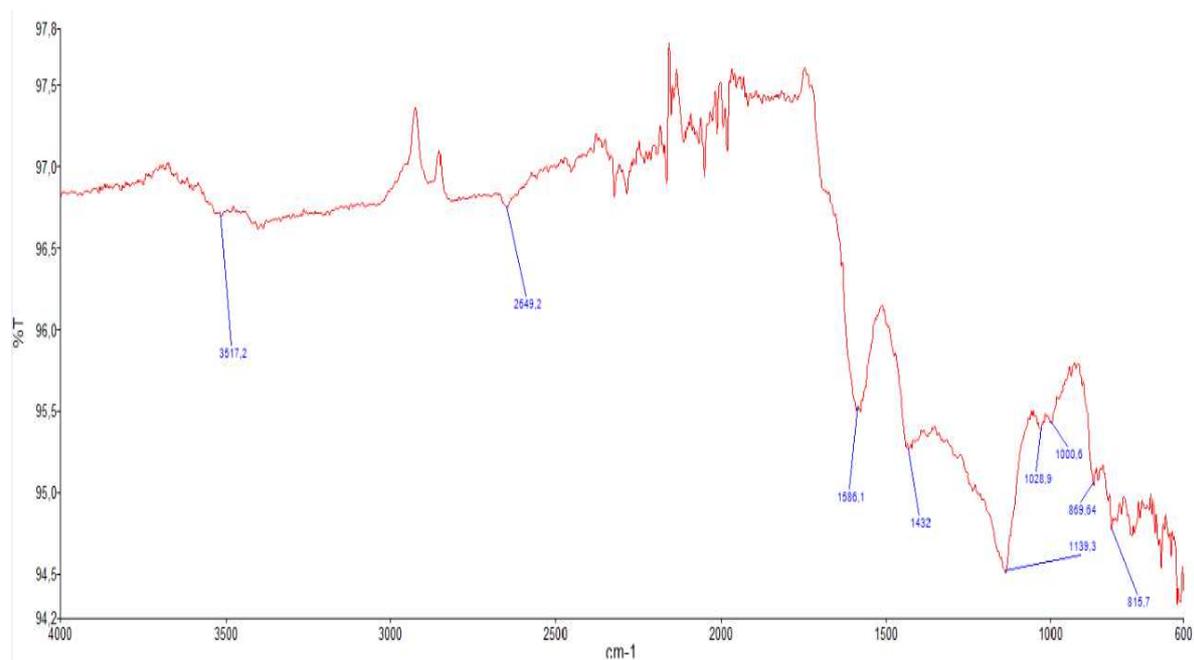


**Figure IV.3:** spectre infrarouge du grignon d'olive lavé.

**Tableau IV.3:** attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF du grignon

d'olive lavé.

| Bandes de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Attribution     |
|--|-----------------|
| 3343                                     | =_C-H, OH , N-H |
| 2922,4                                   | OH acid         |
| 2855,4                                   | -C-H-, =O-C-H   |
| 1732,8                                   | C=O acide       |
| 1638,2                                   | N-H             |
| 1598,2                                   | C-N             |
| 1237,6                                   | C=C             |
| 1031                                     | C-N, O C-O      |



**Figure IV.4:** spectre infrarouge du grignon pyrolysé.

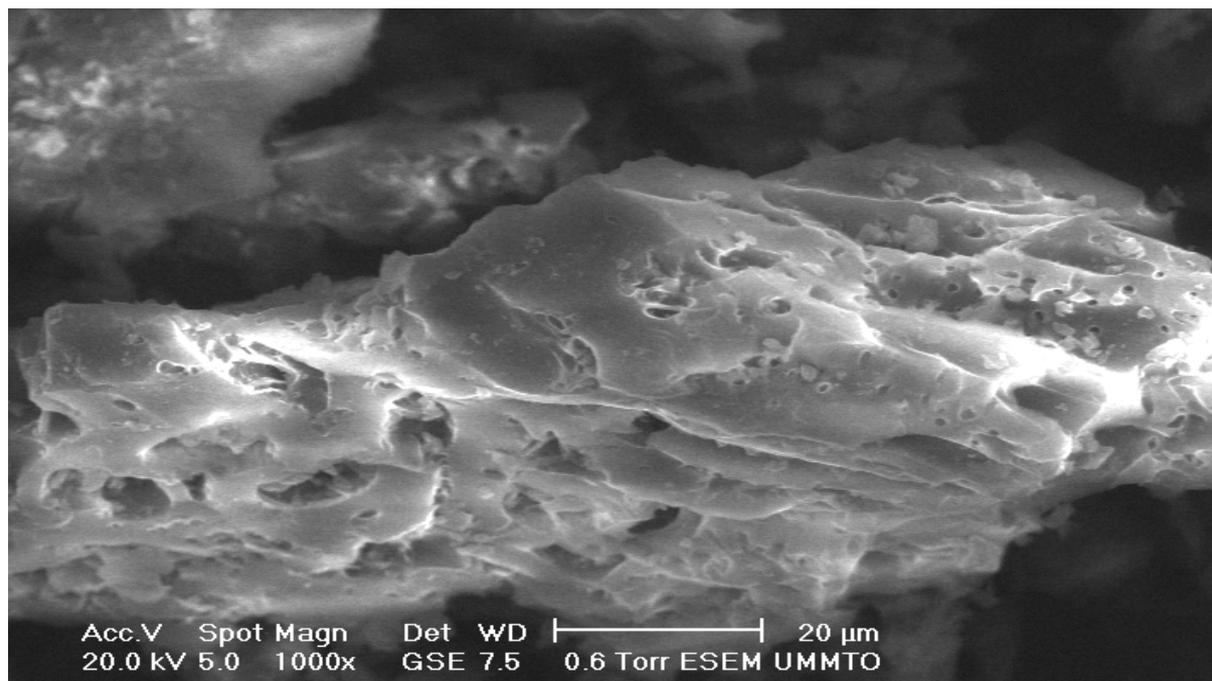
**Tableau IV.4 :** attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF du grignon carbonisé en absence d'oxygène.

| Bandes de vibration (cm <sup>-1</sup> ) | Attribution                     |
|---|---------------------------------|
| 3517                                    | O-H                             |
| 2649                                    | C-H                             |
| 156,1                                   | -NO <sub>2</sub>                |
| 1432                                    | CH <sub>2</sub> , O-H(déf plan) |
| 1139,2                                  | C-O al ter                      |
| 1028,9                                  | C-O al pri                      |
| 1000,5                                  | CH=CH <sub>2</sub>              |
| 869,64                                  | C=CH <sub>2</sub>               |
| 815,7                                   | C=CH                            |

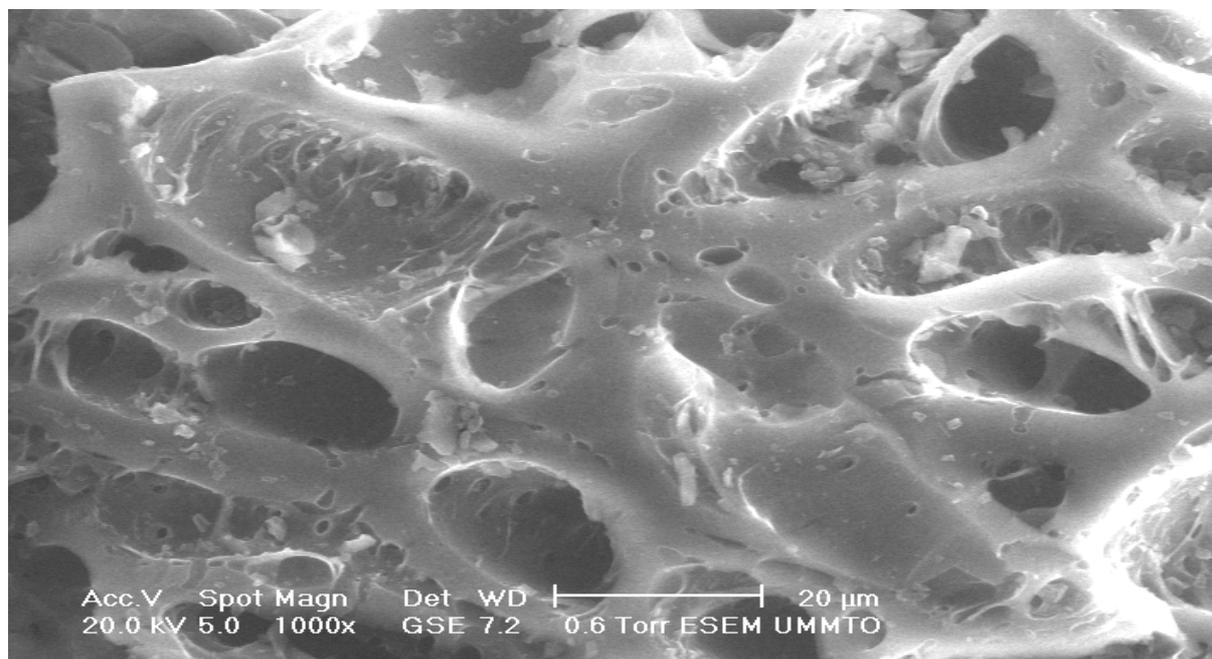
#### IV.2.1.2 Microscopie électronique à balayage

D'après ces photographies on peut voir la différence entre les pores et la structure de ces trois charbons avant et après le dosage avec les métaux, ces images montrent que ces charbons sont constitués de micropores ce qui confirme l'isotherme de type I.

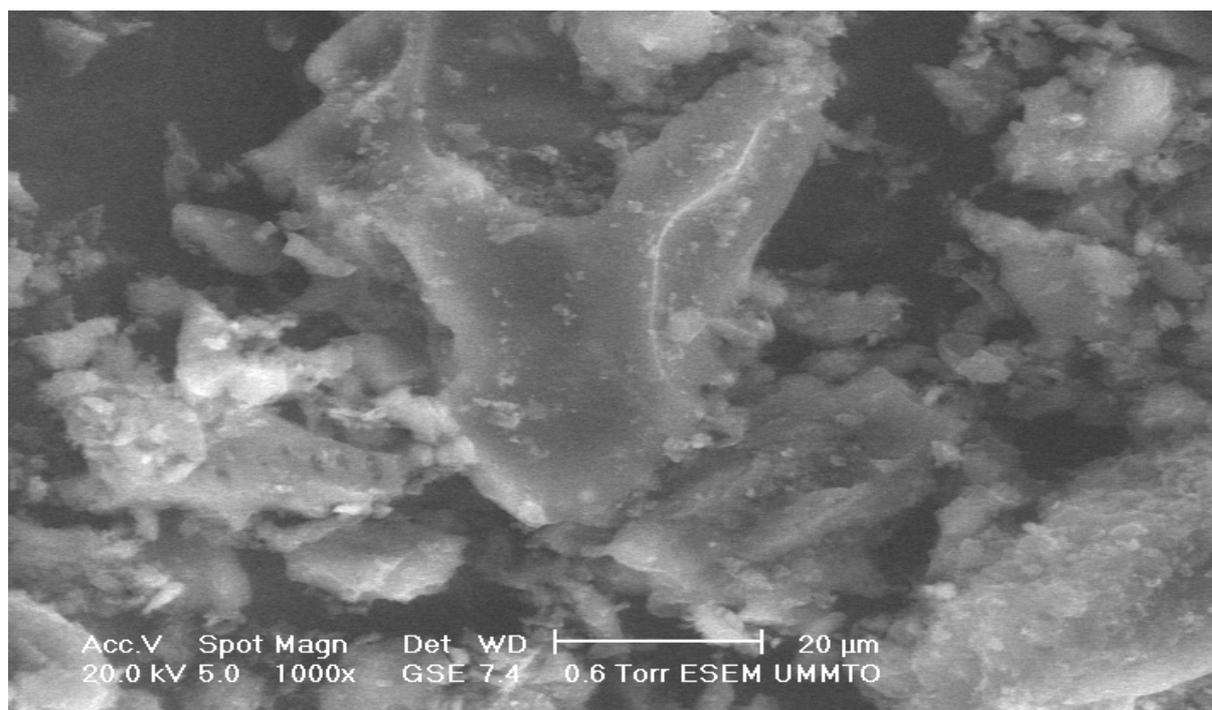
Les pores sont de formes et de diamètres variés ce qui explique la cinétique d'adsorption sur les trois charbons.



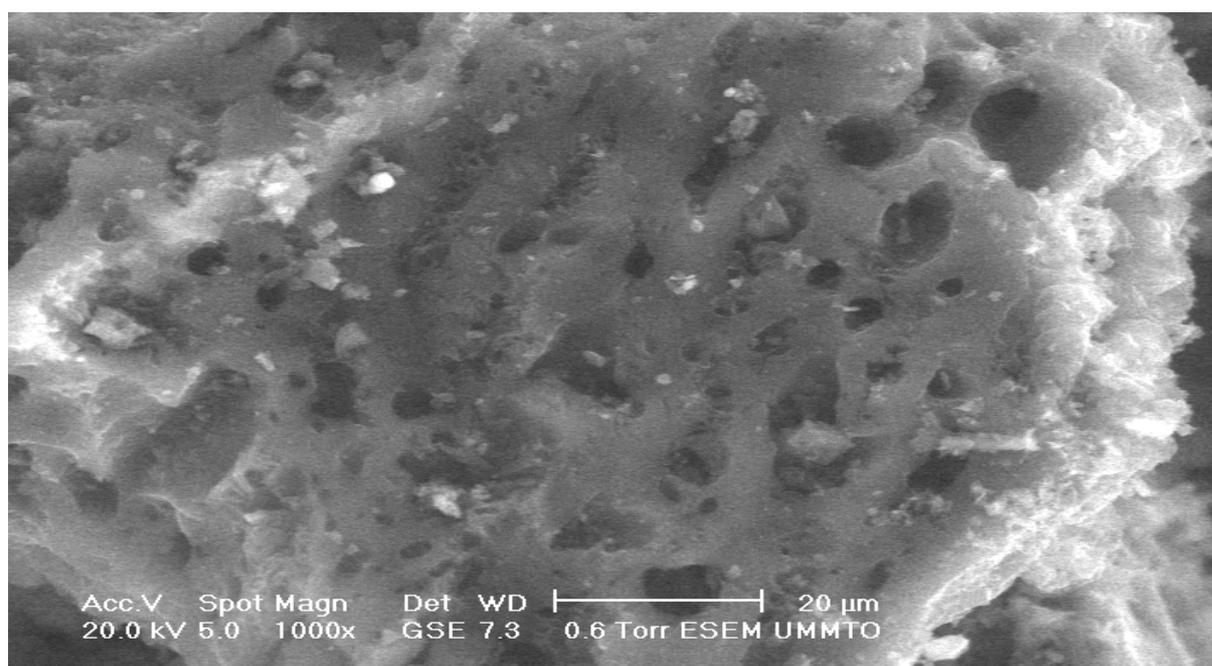
**Figure IV.5:** Photographie au M.E.B du Charbon activé.



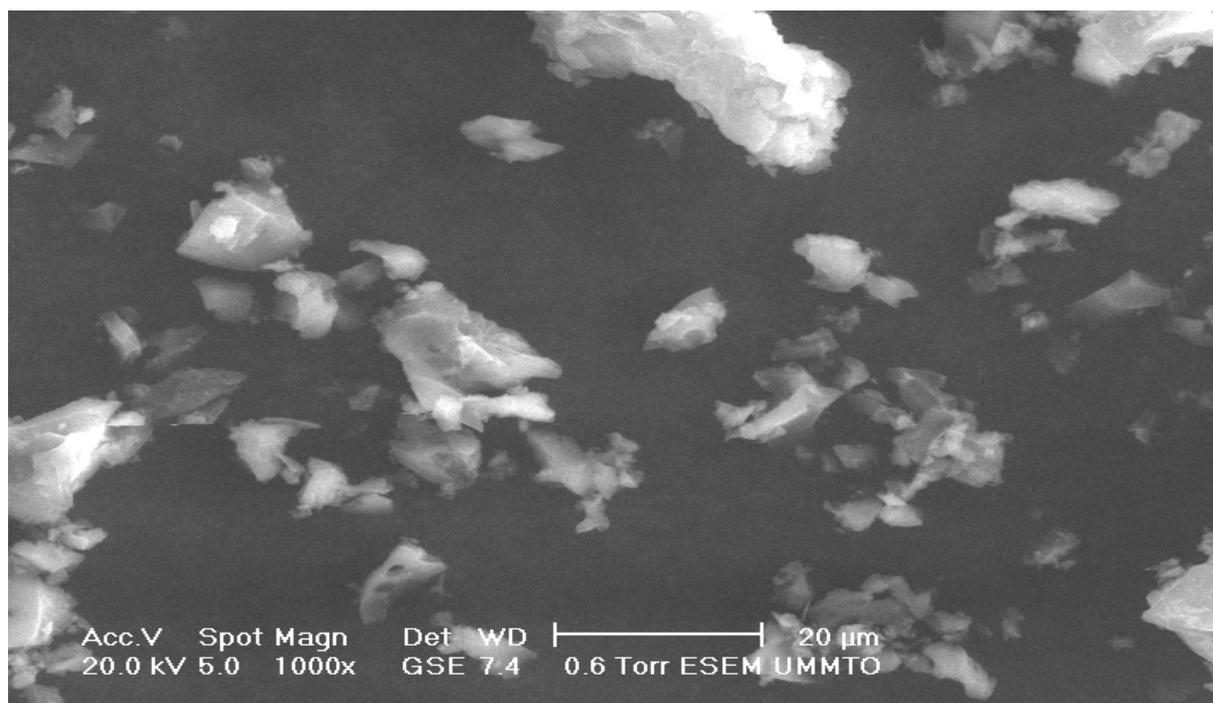
**Figure IV.6 :** Photographie au M.E.B du Charbon activé après l'adsorption.



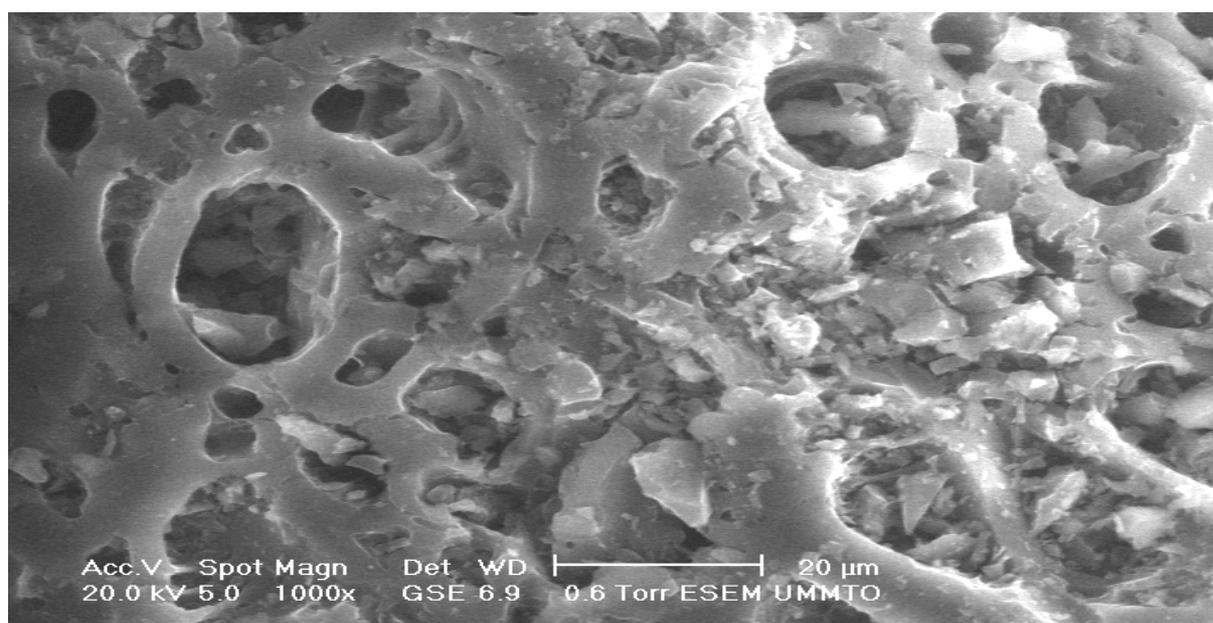
**Figure IV.7 :** Photographie au M.E.B du Charbon commercial.



**Figure IV.8 :** Photographie au M.E.B du Charbon commercial après l'adsorption.



**Figure IV.9:** Photographie au M.E.B du Charbon pyrolysé.



**Figure IV.10:** Photographie au M.E.B du Charbon pyrolysé après l'adsorption.

## Conclusion

Après l'observation au microscope électronique à balayage sur le charbon pyrolysé, le charbon activé et le charbon commercial en poudre, on remarque des grossissements différents sur ces derniers, et cela renseigne sur leurs microporosités.

On observe que les pores du charbon pyrolysé et ceux du charbon activé sont plus vastes et plus nombreux que ceux du charbon commercial. après le dosage avec le métal on voit des couches de dépôt en surface d'adsorbant (le métal recouvre la surface du charbon et forme une monocouche), Et tout ça peut être expliqué par une forte attraction entre les ions métalliques et l'adsorbant.

### IV.3. Etude de la capacité d'adsorption des charbons actifs

#### IV.3.1. Essai d'adsorption du bleu de méthylène

**Tableau IV.5** : la concentration et le taux d'élimination de bleu de méthylène après adsorption sur les charbons utilisés.

|                       | $C_0$ (mg/l) | $C_f$ (mg/l) | Capacité<br>d'adsorption Q<br>(mg/g) | Taux<br>d'élimination<br>T (%) |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| Charbon activé        | 10           | 3,5043       | 6.497                                | 64,97                          |
| Charbon<br>pyrolysé   | 10           | 1.7326       | 8.267                                | 82,67                          |
| Charbon<br>commercial | 10           | 0.07         | 9.93                                 | 99,3                           |

On remarque que le taux d'élimination varie en fonction de charbon utilisé. La capacité d'adsorption et le taux d'élimination les plus élevés correspondent au charbon commercial qui atteint les 99% d'élimination du colorant et pour le charbon pyrolysé le taux d'élimination est de 82%, par contre le charbon activé élimine que 65% du colorant.

#### IV.3.2. Essai d'adsorption des ions $Cu^{2+}$ et $Ni^{2+}$

##### IV.3.2.1. Optimisation du pH pour l'adsorption des ions $Ni^{2+}$ sur les trois charbons

L'effet du pH sur l'adsorption des cations métalliques par les trois charbons actifs a été étudié dans les conditions suivantes : 0,8 gramme du charbon, de granulométrie (0,6 mm - 0,063 mm) est mis en contact avec 1L de la solution métallique à 21 mg/l d'ions  $Cu^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  durant 2 heures.

- Optimisation du pH pour l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le charbon pyrolysé

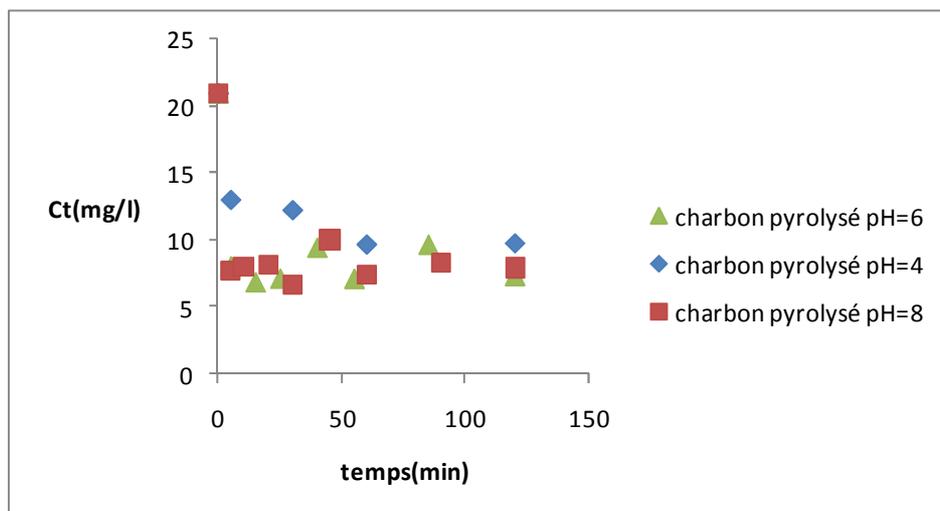


Figure IV.11 : cinétique d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le charbon pyrolysé à différent pH.

- Optimisation du pH pour l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le charbon activé chimiquement après carbonisation

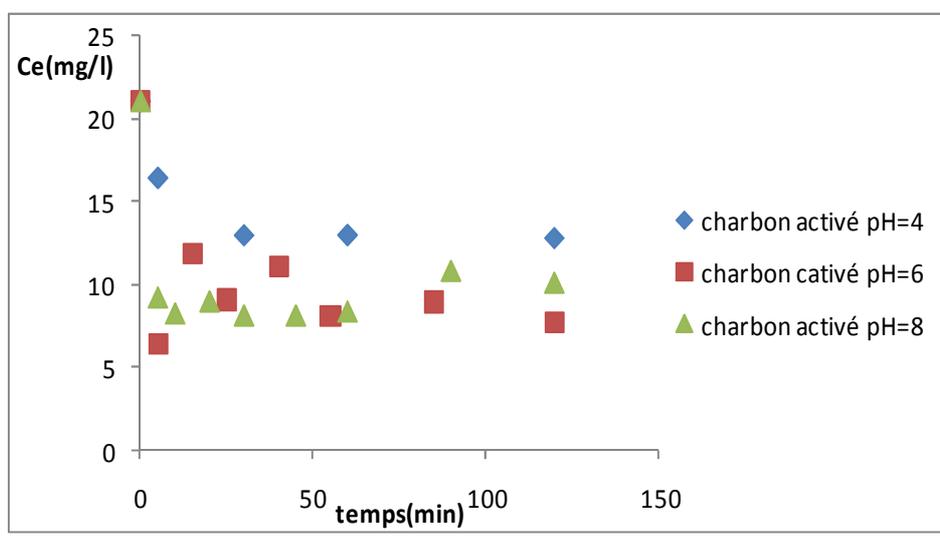


Figure IV.12 : cinétique d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le charbon activé à différents pH.

- Optimisation du pH pour l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le charbon utilisé à la station de traitement de TAKSEBT

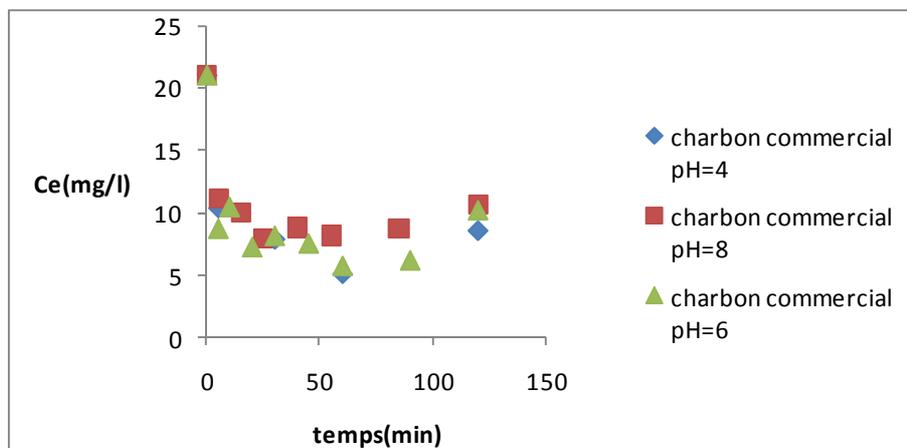


Figure IV.13: cinétique d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le charbon commercial à différents pH.

#### IV.3.2.2. Optimisation du pH pour l'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ sur les trois charbons

- Optimisation du pH pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur le charbon pyrolysé

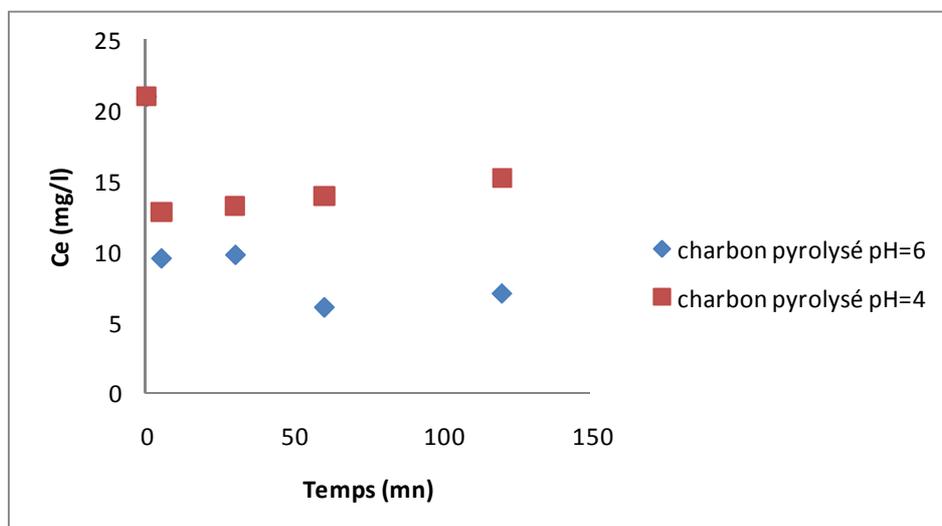
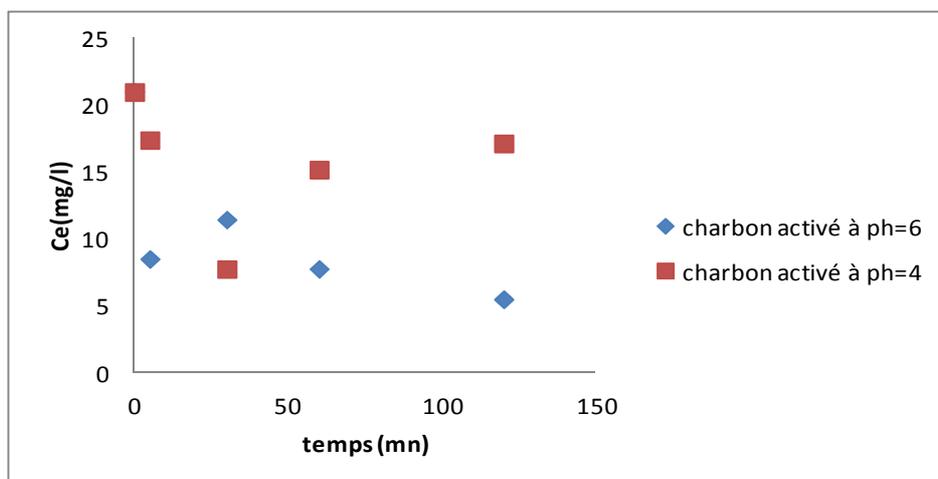


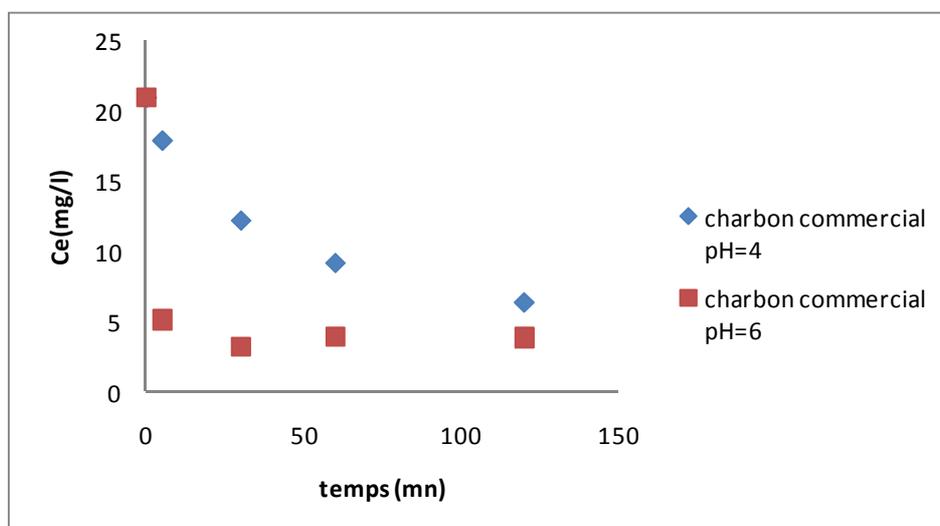
Figure IV.14 : cinétique d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur le charbon pyrolysé à différents pH.

- **Optimisation du pH pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur le charbon activé à différents pH**



**Figure IV.15** : cinétique d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur le charbon activé à différents pH.

- **Optimisation du pH pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur le charbon commercial**



**Figure IV.16**: cinétique d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur le charbon commercial à différents pH.

Pour étudier l'influence du pH sur les cinétiques d'adsorption des métaux lourds sur les trois charbons actifs, nous avons choisi les pH: 4 et 6 pour le cuivre et les pH 4, 6 et 8 pour le Nickel. Et d'après ces résultats, il ressort que l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur les charbons actifs dépend fortement du pH.

Les figures IV.11 et IV.14 montrent que le maximum d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  sur le charbon pyrolysé est obtenu à  $\text{pH}=6$ , il adsorbe 13,7 mg pour les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et 14,01 mg des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans une solution contaminée à 21mg/l.

Les figures IV.12 et IV.15 montrent que le maximum d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  sur le charbon activé chimiquement est à  $\text{pH}=6$ , il adsorbe jusqu'à 13,34 mg des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et 15,54 mg d'ion  $\text{Cu}^{2+}$ .

Les figures IV.13 et IV.16 montrent que le charbon utilisé à la station du Taksebt adsorbe les ions  $\text{Ni}^{2+}$  jusqu'à 12,52 mg à  $\text{pH}=4$ , et jusqu'à 12,35 mg à  $\text{pH}=6$ . Nous avons remarqué qu'il n'y avait pas une très grande différence entre le  $\text{pH}$  optimal ( $\text{pH} = 4$ ) et ( $\text{pH} = 6$ ). Nous avons opté à travailler au ( $\text{pH} = 6$ ) car l'eau à traiter est environ à ( $\text{pH} = 6$ ), cela nous évitera d'ajuster, à chaque fois, le  $\text{pH}$ . Le charbon adsorbe jusqu'à 17,15 mg des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à  $\text{pH}=6$ .

On remarque que ces trois charbons ont une affinité d'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  et du  $\text{Ni}^{2+}$  avec des capacités d'adsorption différentes. En effet, ces trois charbons ont une affinité assez proche envers le  $\text{Cu}^{2+}$  qu'envers le  $\text{Ni}^{2+}$  à la concentration initial de 21mg/l au  $\text{pH}=6$ .

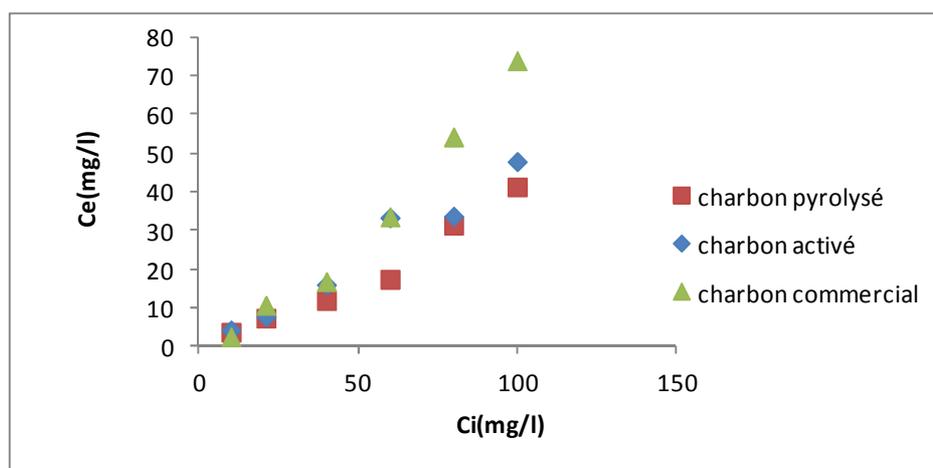
On constate alors que le maximum d'adsorption de ces deux métaux lourds sur les deux charbons qu'on a préparé à base de grignon d'olive, et celui utilisé à la station Taksebt est obtenu à  $\text{pH}=6$  et que le charbon pyrolysé est le plus performant pour l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  (à  $\text{pH}=6$ ), et pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  le charbon le plus performant est le charbon commercial à  $\text{pH}=6$ , dont l'élément chimique le plus adsorbé sur ces trois charbons est les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et ça est dû à son rayon atomique (145pm) qui est faible par rapport au rayon atomique du nickel (149pm).

Ceci est dû à l'influence des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  sur les sites superficiels des adsorbants (sont les plus adsorbés que les ions métalliques à  $\text{pH}=4$  et  $\text{pH}=8$ ) et à l'échange d'ions entre les métaux et l'adsorbant en solution, ce qui engendre des précipitations à  $\text{pH}$  basique et des taux d'élimination faible à  $\text{pH}$  acide ; aussi la variation de la solubilité des métaux à différents  $\text{pH}$  influe sur la cinétique d'adsorption en solution.

### IV.3.3. Etude de la cinétique d'adsorption des ions $\text{Ni}^{2+}$ et $\text{Cu}^{2+}$ sur les charbons actifs en fonction des différentes concentrations

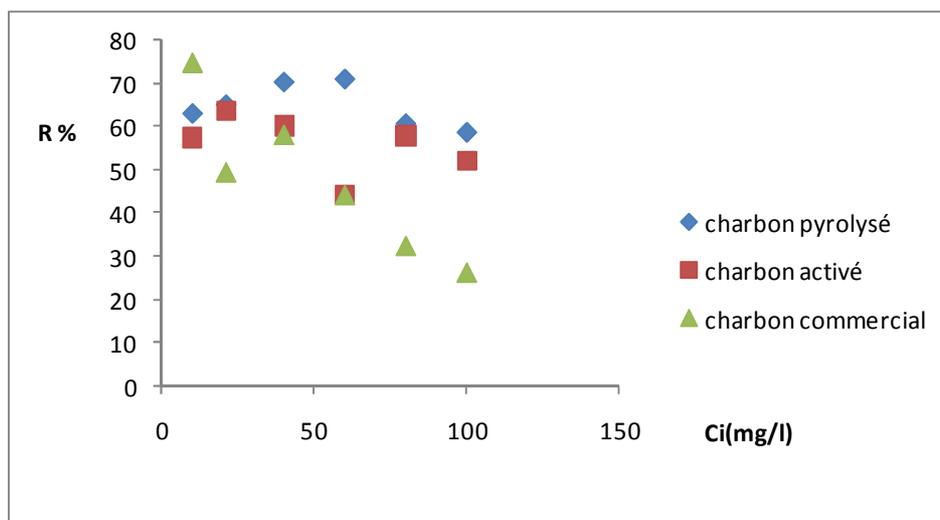
L'influence de la concentration initiale des solutions métalliques sur le rendement de l'adsorption a été étudiée. Le suivi de l'effet de la concentration a été effectué dans les conditions suivantes : 0,8 gramme du charbon actif de granulométrie 0,6 – 0,063 mm, pH=6 pour les deux ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), agitation 300tr/min, température ambiante.

- **Variation des concentrations des ions  $\text{Ni}^{2+}$**

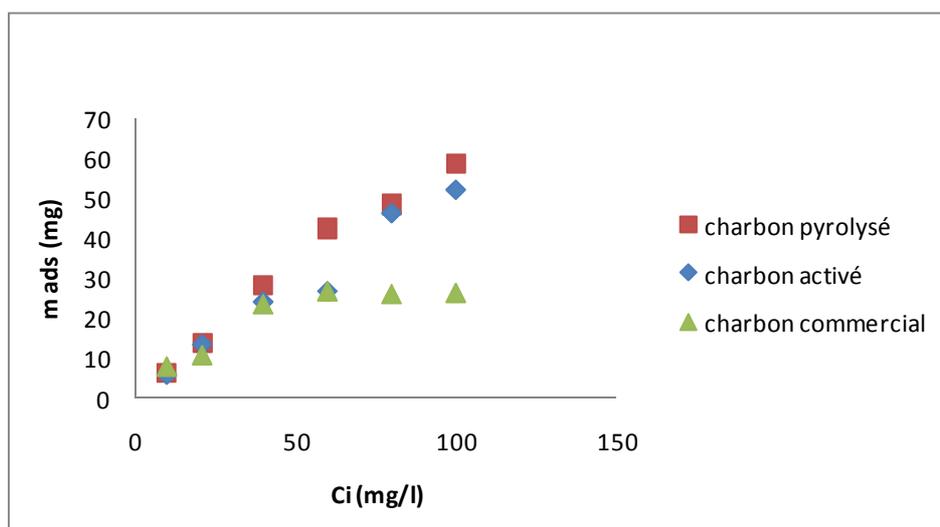


**Figure IV.17 :** cinétique d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur les différents charbons à différentes concentrations.

C'est le charbon pyrolysé qui élimine beaucoup plus d'ion  $\text{Ni}^{2+}$  par rapport aux autres charbons, dans une solution aqueuse à des concentrations différentes.



**Figure IV.18:** le rendement d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur les différents charbons à différentes concentrations.



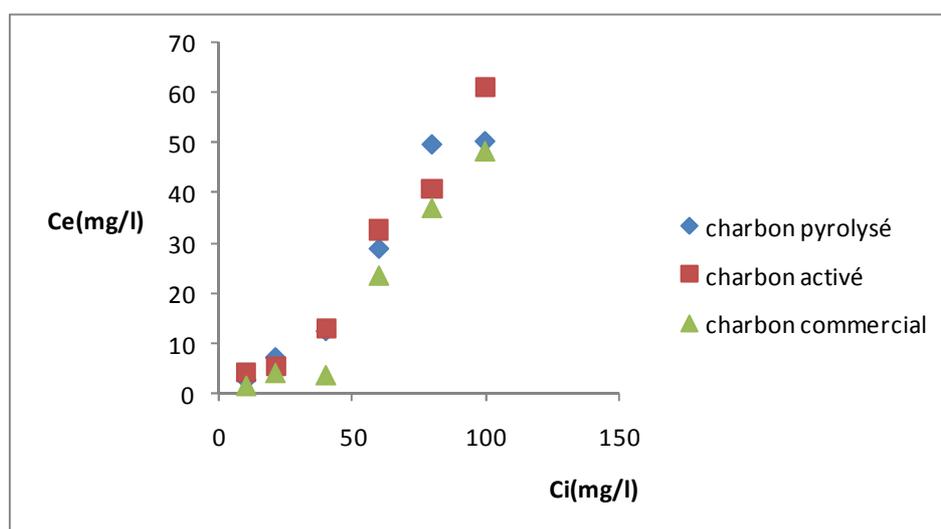
**Figure IV.19 :** les masses des ions  $\text{Ni}^{2+}$  adsorbées sur les différents charbons à différentes concentrations.

Dans ce graphe on observe une augmentation de la masse adsorbée de 6,31mg à 58,75mg en fonction des concentrations initiales de 10 mg/l à 100 mg/l pour le charbon pyrolysé et pour celui qui est activé, alors que pour le charbon commercial on voit une apparition d'un palier à 26 mg et donc il adsorbe que 26 mg pour des concentrations de 40mg/l à 100mg/l, ce charbon est saturé à faible concentration qui est du à sa porosité et sa structure.

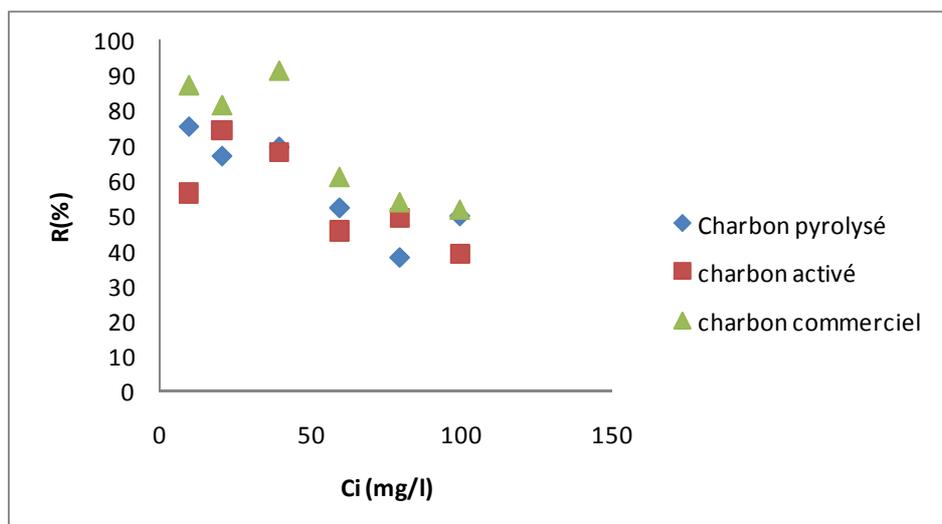
**Tableau IV.6 :** Les masses maximales d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  le plus élevé en fonction de la concentration.

|                                 | Charbon pyrolysé | Charbon activé | Charbon commercial |
|---------------------------------|------------------|----------------|--------------------|
| La masse maximale adsorbée (mg) | 58,75            | 52,19          | 26,48              |
| Concentration initial (mg/l)    | 100              | 100            | 60                 |

- **Variation des concentrations des ions  $\text{Cu}^{2+}$**

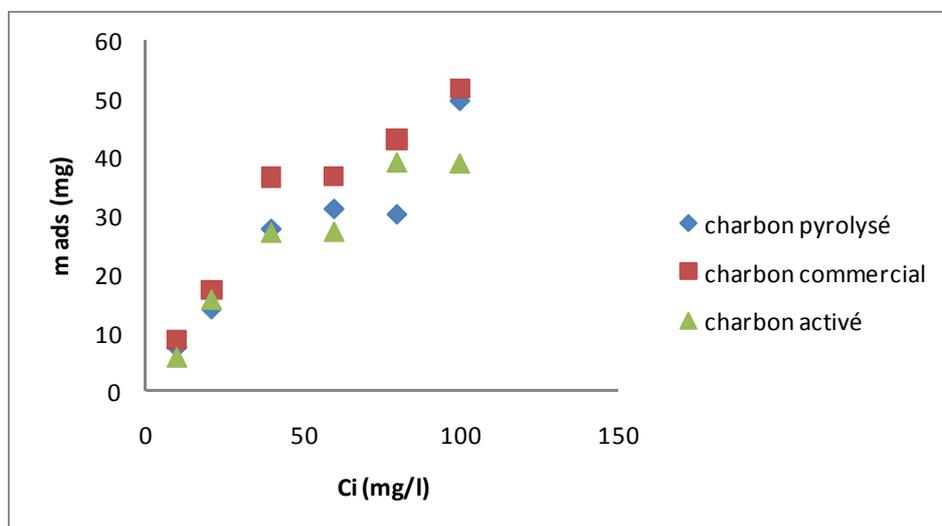


**Figure IV.20 :** adsorption d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur les différents charbons à différentes concentrations.



**Figure IV.21:** le rendement d'adsorption d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur les différents charbons à différentes concentrations.

D'après les résultats obtenues on remarque que le rendement d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur les trois charbons est élevé à des concentrations inférieures à 60 mg/l par contre à des concentrations supérieures à 60 mg/l le rendement diminue.



**Figure IV.22 :** les masses des ions  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbées sur les différents charbons actifs à différentes concentrations.

**Tableau V.7:** les masses maximales des ions  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbées en fonction de la concentration.

|                              | Charbon pyrolysé | Charbon activé | Charbon commercial |
|------------------------------|------------------|----------------|--------------------|
| Masse maximale adsorbée (mg) | 49,63            | 39,17          | 51,82              |
| Concentration initial (mg/l) | 100              | 80             | 100                |

Les masses du  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbées par les différents charbons augmentent avec l'augmentation des concentrations initiales. Le charbon commercial et le charbon pyrolysé qui adsorbent plus d'ion  $\text{Cu}^{2+}$ .

Il est clair que la capacité de l'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration en métal de 10 mg/l jusqu'à 100 mg/l pour les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ .

On voit que la capacité d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  à différentes concentrations est meilleure sur le charbon pyrolysé qui adsorbe jusqu'à 58,74 mg des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et son pourcentage d'adsorption atteint les 70%, aussi le charbon activé adsorbe jusqu'à 52.19 mg d'ion  $\text{Ni}^{2+}$  une quantité suffisante avec un pourcentage de 60%, par contre le charbon commercial n'adsorbe que 26.48 mg des ions  $\text{Ni}^{2+}$ .

Et pour la capacité d'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  à différentes concentrations c'est le charbon commercial qui est le plus efficace par rapport aux autres charbons. Il adsorbe jusqu'à 51.82 mg des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Le charbon pyrolysé adsorbe jusqu'à 49.60 mg des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , et jusqu'à 39 mg pour le charbon activé.

D'après ces valeurs, on remarque que la grande affinité de l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  est sur le charbon commercial et celle de l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  est sur le charbon pyrolysé. Ceci peut être expliqué par la plus grande interaction entre les ions métalliques et l'absorbant ; donc l'accroissement de la capacité d'absorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  est par l'abondance des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  en augmentant leurs concentrations initiales dans la solution aqueuse, ce qui augmente les interactions entre les sites actifs des charbons actifs et ces métaux là.

## Conclusion

L'étude de l'effet du pH et celui de la concentration en adsorbant a donné comme résultats :

- au pH optimal égal à 6, le charbon commercial a une très grande affinité pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .
- au même pH, le charbon pyrolysé a une grande affinité pour l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$ .

Ceci pourrait être expliqué par la différence de granulométrie entre le charbon commercial et le charbon pyrolysé ainsi que le diamètre des pores.

### IV.4. Modélisation du phénomène d'adsorption

Afin de déterminer la capacité théorique maximale et définir le modèle au quel obéit cette adsorption, nous avons appliqué aux données expérimentales mesurées par les équations de Freundlich et Langmuir.

Ces deux modèles permettent de comprendre les mécanismes d'interactions entre la surface de l'adsorbant et l'élément adsorbé (le métal).

Il est évident que les courbes obtenues sont linéaires. Ceci prouve que ces modèles décrivent correctement la cinétique de l'adsorption des ions du cuivre et du nickel par les trois charbons. La détermination des constantes se fait à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de l'équation de la droite.

#### IV.4.1. Application de l'équation de Freundlich et Langmuir à l'adsorption des ions $\text{Ni}^{2+}$

**Tableau IV.8** : paramètres du model de Freundlich pour la sorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$ .

|       | Charbon pyrolysé | Charbon activé | Charbon commercial |
|-------|------------------|----------------|--------------------|
| $R^2$ | 0,94             | 0,97           | 0,84               |
| K     | 2,83             | 2,144          | 6,53               |
| N     | 1,08             | 1,19           | 2,43               |

**Tableau IV.9** : Paramètre du modèle Langmuir pour l'adsorption des ions  $Ni^{2+}$ .

|                  | Charbon pyrolysé | Charbon activé | Charbon commercial |
|------------------|------------------|----------------|--------------------|
| $R^2$            | 0,38             | 0,347          | 0,957              |
| $q_{max}$ (mg/g) | 250              | 166,66         | 38,46              |
| $b_1$            | 0,01             | 0,012          | 0,098              |

Conclusion :

L'adsorption des  $Ni^{2+}$  sur le charbon pyrolysé et le charbon activé obéit au modèle de Freundlich cela montre que chaque site actif peut fixer plusieurs molécules et le nombre de sites actifs n'est pas déterminé. Par contre le charbon commercial obéit au modèle de Langmuir ce qui montre que chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule molécule et cela explique le pourquoi de l'adsorption du nickel se stabilise à 26 mg même si on augmente les concentrations initiales.

#### II.4.2. Application de l'équation de Freundlich et Langmuir à l'adsorption des ions $Cu^{2+}$

**Tableau IV.10** : paramètres du model de Freundlich pour l'adsorption des ions  $Cu^{2+}$ .

|       | Charbon pyrolysé | Charbon activé | Charbon commercial |
|-------|------------------|----------------|--------------------|
| $R^2$ | 0,88             | 0,772          | 0,925              |
| K     | 1,875            | 2,614          | 2,194              |
| n     | 1,88             | 1,7            | 2,48               |

**Tableau IV.11** : Paramètre du modèle de Langmuir pour l'adsorption des ions  $Cu^{2+}$ .

| f                | Charbon pyrolysé | Charbon activé | Charbon commercial |
|------------------|------------------|----------------|--------------------|
| $R^2$            | 0,82             | 0,82           | 0,96               |
| $q_{max}$ (mg/g) | 62,5             | 71,42          | 71,42              |
| $b_1$            | 0,07             | 0,04           | 0,14               |

Le modèle de Langmuir correspond mieux au charbon activé et au charbon commercial par contre le charbon pyrolysé c'est le modèle de Freundlich qui le correspond mieux.

### **Conclusion**

Nos résultats indiquent que l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur le charbon pyrolysé répond mieux au modèle de Freundlich, par contre l'adsorption de ces métaux sur le charbon commercial répond mieux au modèle de Langmuir. Cela révèle que la surface du charbon commercial est homogène et que chaque site donne lieu à l'adsorption d'une seule molécule d'adsorbât (le métal). Donc il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites de même énergie sans interaction entre les molécules adsorbées c'est-à-dire une seule couche des ions du cuivre ou du nickel peut être adsorbée à la surface du charbon actif. Par contre, la surface du charbon pyrolysé est hétérogène et chaque site peut fixer plusieurs molécules d'adsorbât avec des niveaux d'énergie différents, chaque site actif peut adsorber plusieurs couches d'ions du nickel ou du cuivre.

## **Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

---

Au terme de ce travail, il convient de noter que les charbons actifs préparés ont des caractéristiques physico-chimiques comparables à celles des charbons commerciaux. Ces charbons présentent de grandes surfaces spécifiques et ont développé une bonne porosité. Ils possèdent un faible caractère acide et présentent dans l'ensemble une bonne affinité avec le cuivre et le nickel, lesquels peuvent être facilement éliminés.

Cependant, la méthode de la pyrolyse nous paraît la meilleure d'autant plus que tous les charbons obtenus par cette technique, permet une élimination quasi-totale d'ions de cuivre et du nickel en solution aqueuse.

De plus, contrairement à la méthode chimique, le charbon obtenu n'est pas lavé ; ce qui reste un grand avantage pour l'environnement car pas de production d'eau usée. On n'a pas utilisé des réactifs chimiques (solvants organiques, des agents activants,...) qui sont nocifs pour notre environnement.

Par conséquent, un traitement d'une quantité importante d'eau produirait donc assez de charbon c'est pourquoi le charbon pollué par les métaux pourrait être régénéré ce qui reste un grand avantage pour l'environnement dont il reste à optimiser son efficacité au delà de la concentration utilisée.

Donc les charbons préparés à base de grignons d'olives ont une grande capacité à dépolluer des effluents industriels riches en nickel et en cuivre en comparaison avec d'autres biomasses comme un adsorbant à faible coût, ce qui augmentera la rentabilité des exploitations oléicoles.

## Références bibliographiques

- [1] Ministère de développement durable, environnement et parcs. 2012. critères de qualité de l'eau de surface. Quebec. Canada. 230p.
- [2 ] DEGRÉMONT, (2008)« Notice d'exploitation: Destinée au personnel de maîtrise», STE TAKSEBT, Algérie, EA04008,.
- [3] H-R.HERNANDEZ-D-L,(2006) «Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable» thèse de doctorat de l'institut des sciences appliquées de Toulouse, .
- [4] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Adsorption> .
- [5] N.GHALMI et A. SIFER,(2006) " Essais d'adsorption du phénol et du cuivre sur charbon actif valorisé à base de grignon d'olives ". Mémoire d'Ingénieur, Boumerdès.
- [6] N.Gherbi (2008), 'Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels', Mémoire de doctorat, Université de Constantine.
- [7] A. MEKARZIA. (2000) " 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.
- [8] Rachidi M. H. (1994). Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA.
- [9] E.ERRAIS (2011), 'Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques', mémoire de doctorat, Université de Strasbourg.
- [10] Cardot C. (1999). Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus ». Edition Ellipses.
- [11] Bouchemal F et Achour S. (2007). Essais d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface. Laryss Journal n° 6, 81-89.
- [12] M.A. SLASLI.(2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, approche théorique et expérimentale . Thèse de doctorat, Université de NEUCHÂTEL.
- [13] Giles C.H, Mceman T.H, Nakhwa S.N et Smith D. (1960). Studies in adsorption.XI.A system of classification of solution adsorption isotherm and it suses in diagnosis of adsorption mechanism and measurement of specific surface area of solids. journal of chemical society, 3972- 3993.
- [14] C. Chitour .physico-chimie des surfaces tome2.l'adsorption gaz-solide et liquide-solide p126-127.

- [15] C.CREANGĂ (2007), 'Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)', mémoire de doctorat, Institut de Toulouse.
- [16] S. MOREAU,(2003) " L'adsorption et l'environnement ". ENS.
- [17] A. NEFZAOUI,(1987) " Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits " OLIVAE IV Tunisie.
- [18] De Laat J.(1988) Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation, Université de Poitiers , Thèse de doctorat de 3ème cycle.
- [19] R.LOUSSERT et G.BROUSSE (1978) des technique agricoles et production méditerranéenne .L'olivier .Ed. Moissonneuve et larose. Paris.
- [20] A.CHOUCHEN.(2012) "Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique",thèse de doctorat, université de Haute-Alsace .
- [21] M. Ferhat, S. Kadouche et H. Lounici. (2015). "Immobilisation des métaux lourds par la bentonite modifier et coupler avec le processus de coagulation/floculation en présence d'un flocculant biologique."Desalination and Water Treatment, 37-41.

## Annexes

### Annexes

#### I. Essai d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs

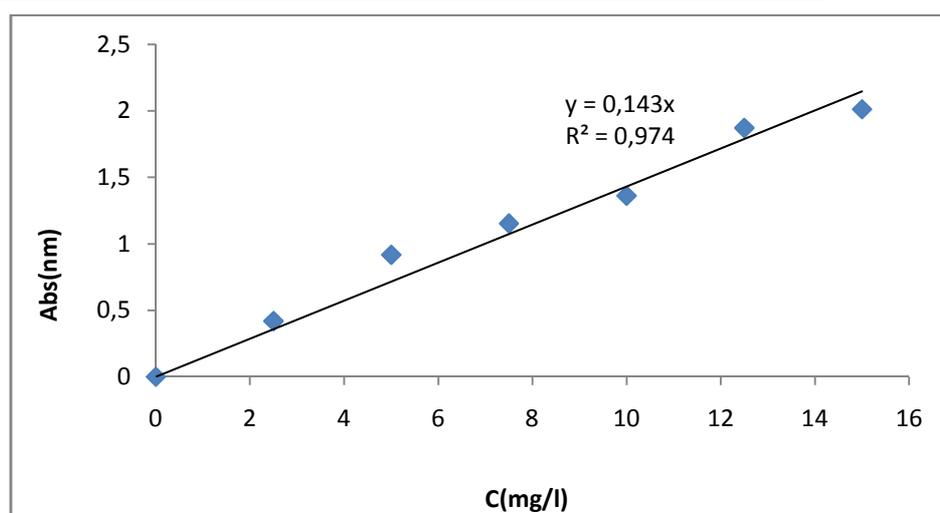
- **Etablissement de la courbe d'étalonnage de Bleu de Méthylène**

On prépare la solution mère (SM) en mettant 1g du Bleu de Méthylène dans un litre d'eau distillée et à partir de la SM on prépare une série de solution de Bleu de Méthylène aux concentrations suivantes : 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20 mg/l dans des fioles de 100ml.

Ensuite effectuer la lecture sur le spectrophotomètre de marque Medline à la longueur d'onde de 660nm. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

**Tableau 1** : absorbance en fonction des concentrations.

| C (mg/l)    | 0 | 2.5   | 5     | 7.5   | 10    | 15    | 20   |
|-------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Abs à 660nm | 0 | 0,418 | 0,916 | 1.252 | 1.360 | 1.796 | 2.50 |



**Figure 1** : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

- **Cinétique d'adsorption sur le Charbon Actif**

Dans une fiole de 1000 ml, on prépare une solution de Bleu de Méthylène à 10mg/l à partir de la solution mère de 1g/l.

Après on met en contact la solution du bleu de méthylène avec 1g de charbon actif sous agitation dans un Becher en utilisant la plaque d'agitation et le barreau magnétique, pendant 30min.

## Annexes

### II. Essais d'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$

- **Etablissement de la courbe d'étalonnage de cuivre**

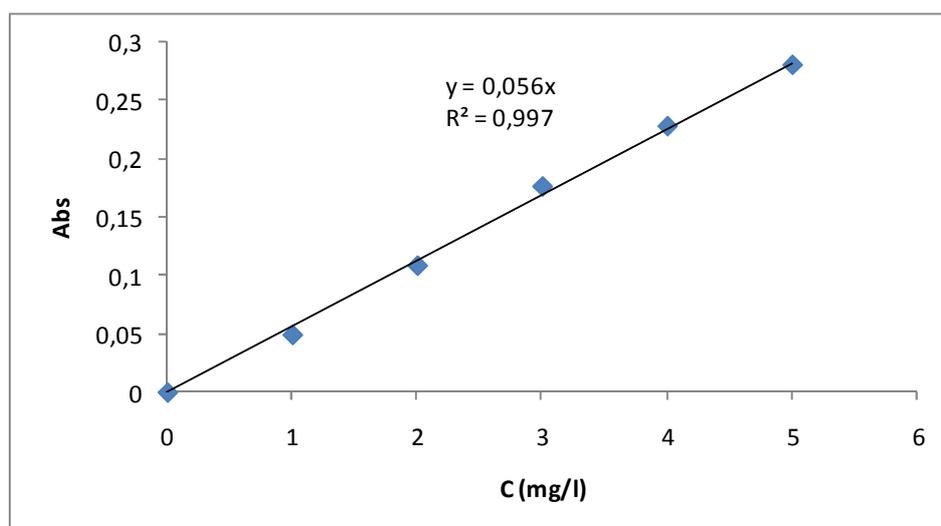
On prépare la solution mère(SM) de 1 g/l puis à partir de la SM on préparer une série de solution du cuivre aux concentrations suivantes : 1, 2, 3, 4, 5 mg/l dans des fioles de 50ml.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 2** : absorption en fonction des concentrations d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

| C (mg/l) | 0 | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      |
|----------|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| Abs      | 0 | 0.0492 | 0.1084 | 0.1762 | 0.2276 | 0.2800 |

Le graphe suivant présente la courbe d'étalonnage du cuivre .



**Figure 2** : la courbe d'étalonnage de concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

### III. Essai d'adsorption des ions $\text{Ni}^{2+}$

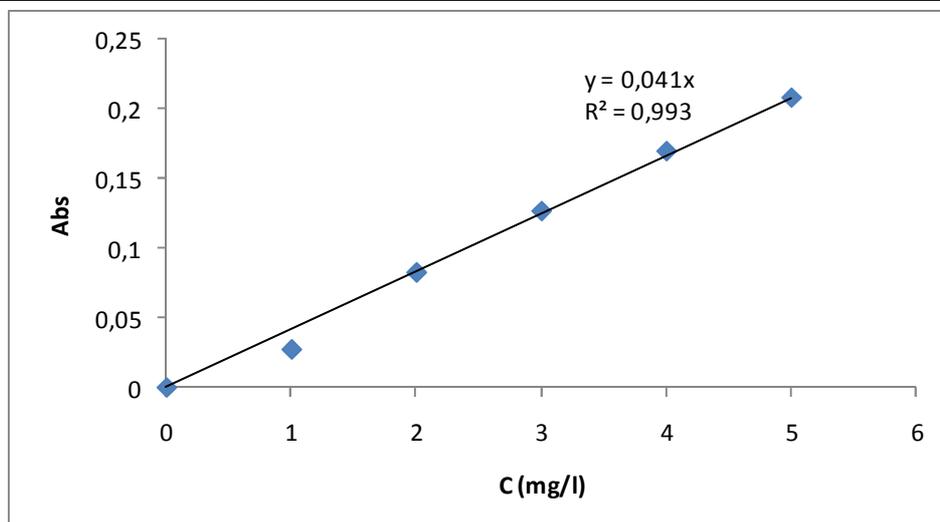
- **Etablissement de la courbe d'étalonnage de nickel**

On prépare la solution mère(SM) en mettant 50 mg du nickel dans un litre d'eau distillée et à partir de la SM on préparer une série de solution du nickel aux concentrations suivantes : 1, 2, 3, 4 et 5 mg/l dans des fioles de 50ml. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

## Annexes

**Tableau 3** : absorption en fonction des concentrations des ions  $\text{Ni}^{2+}$ .

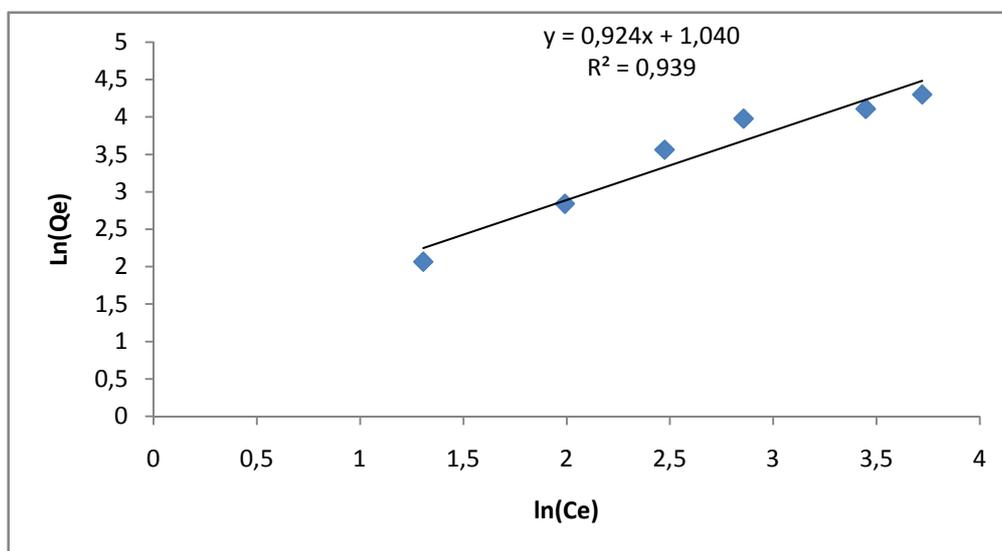
| C (mg/l) | 0 | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      |
|----------|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| Abs      | 0 | 0.0273 | 0.0824 | 0.1264 | 0.1693 | 0.2076 |



**Figure 3** : Courbe d'étalonnage de la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$ .

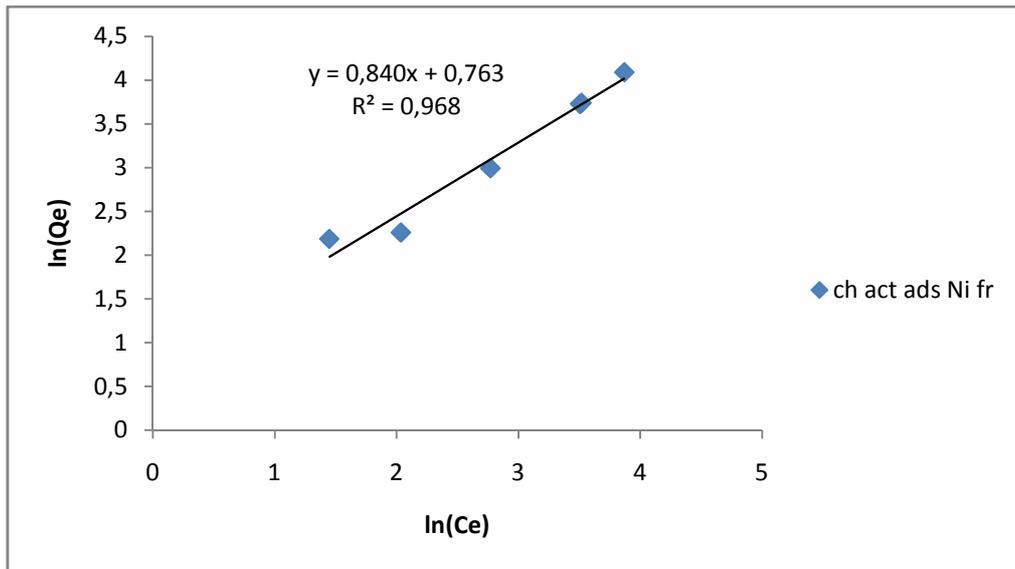
### IV. Modélisation du phénomène d'adsorption

#### IV.1. Application de l'équation de Freundlich et Langmuir à l'adsorption des ions $\text{Ni}^{2+}$

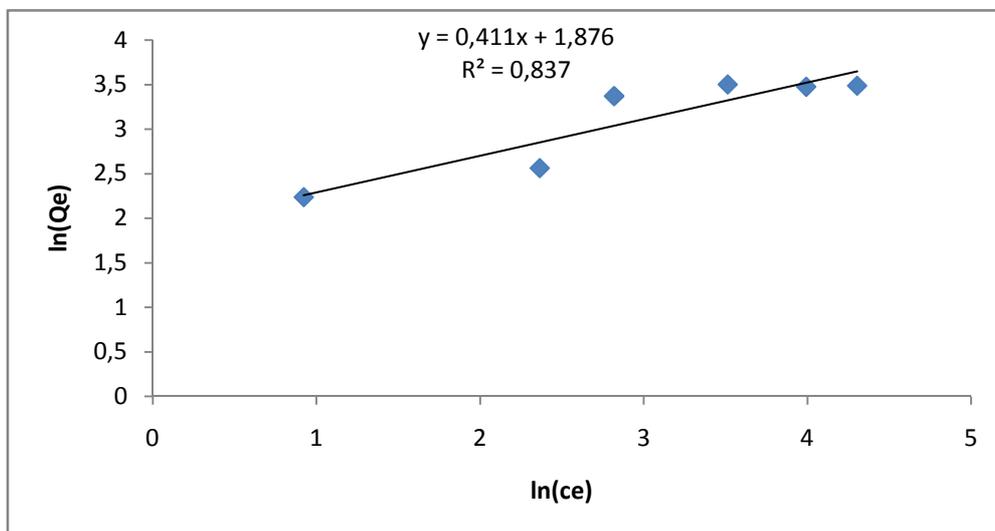


**Figure 4** : Transformée linéaire de l'équation de Freundlich pour l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le charbon pyrolysé

## Annexes

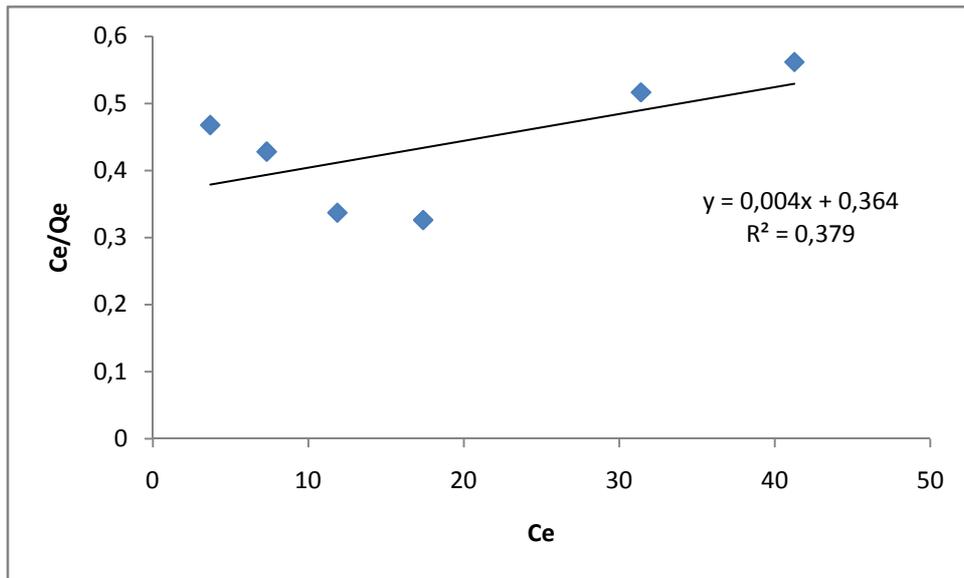


**Figure 5: Transformée linéaire de l'équation de Freundlich pour l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le charbon activé chimiquement**

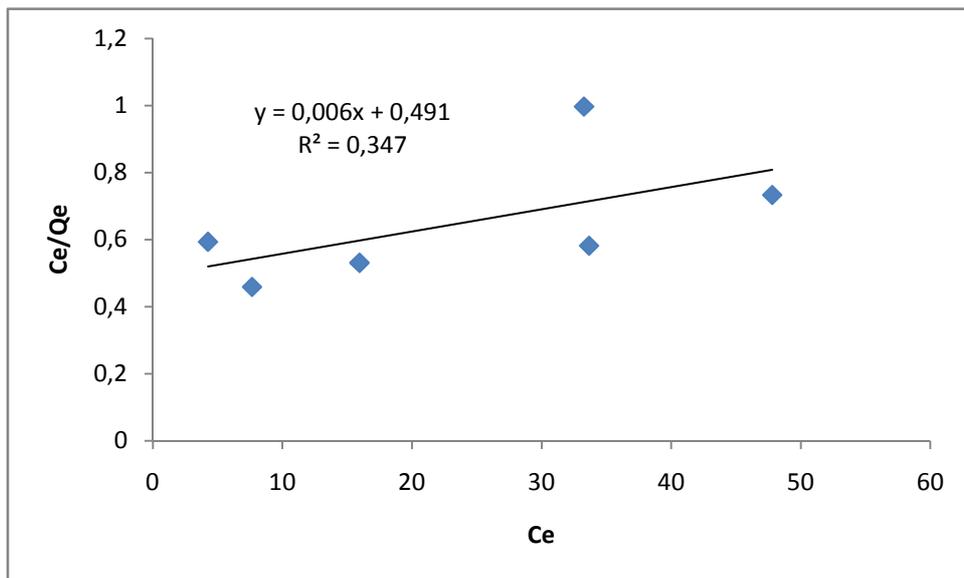


**Figure 8 : Transformée linéaire de l'équation de Freundlich pour l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le charbon commercial.**

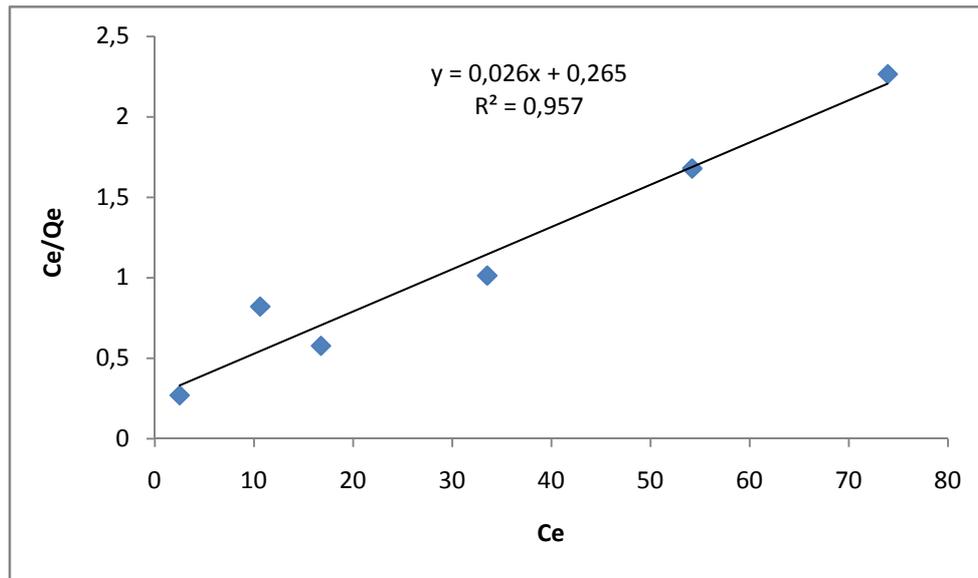
## Annexes



**Figure 6 : Transformée linéaire de l'équation de Langmuir pour l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le charbon pyrolysé.**

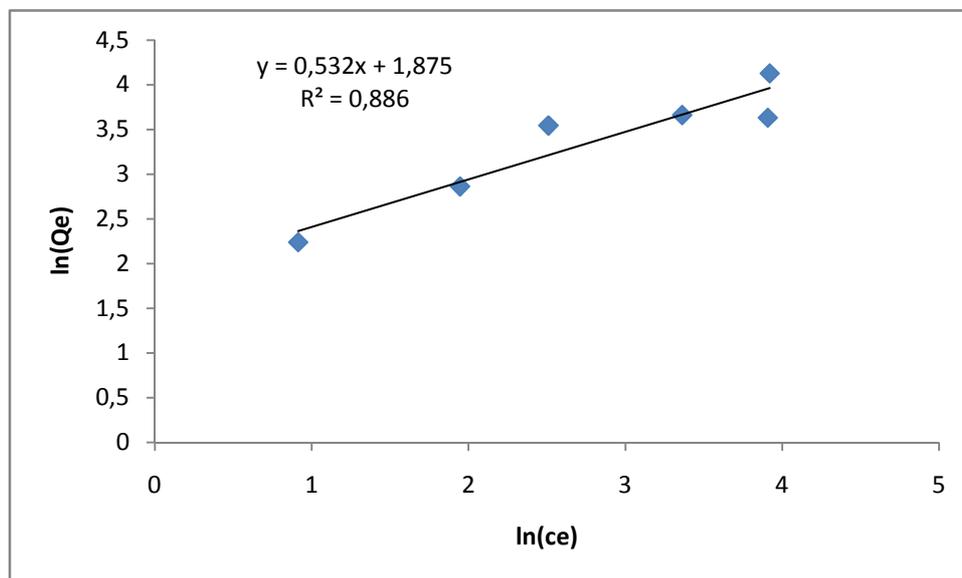


**Figure 9: Transformée linéaire de l'équation de Langmuir pour l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le charbon activé chimiquement.**



**Figure 7 : Transformée linéaire de l'équation de Langmuir pour l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le charbon commercial.**

#### IV. Application de l'équation de Freundlich et Langmuir à l'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$



**Figure 10 : Transformée linéaire de l'équation de Freundlich pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur le charbon pyrolysé**

## Annexes

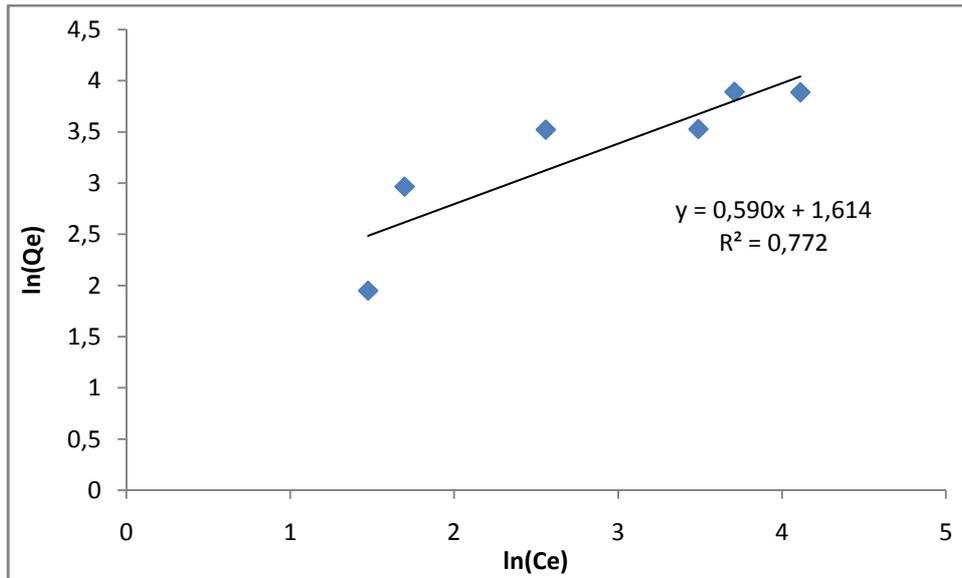


Figure 11 : Transformée linéaire de l'équation de Freundlich pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur le charbon activé chimiquement

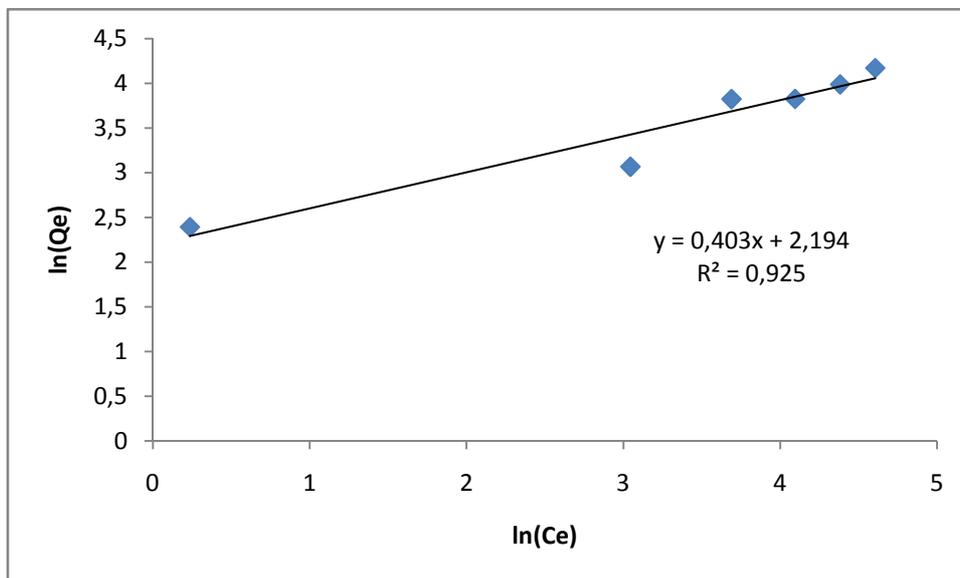


Figure 14 : Transformée linéaire de l'équation de Freundlich pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur le charbon commercial.

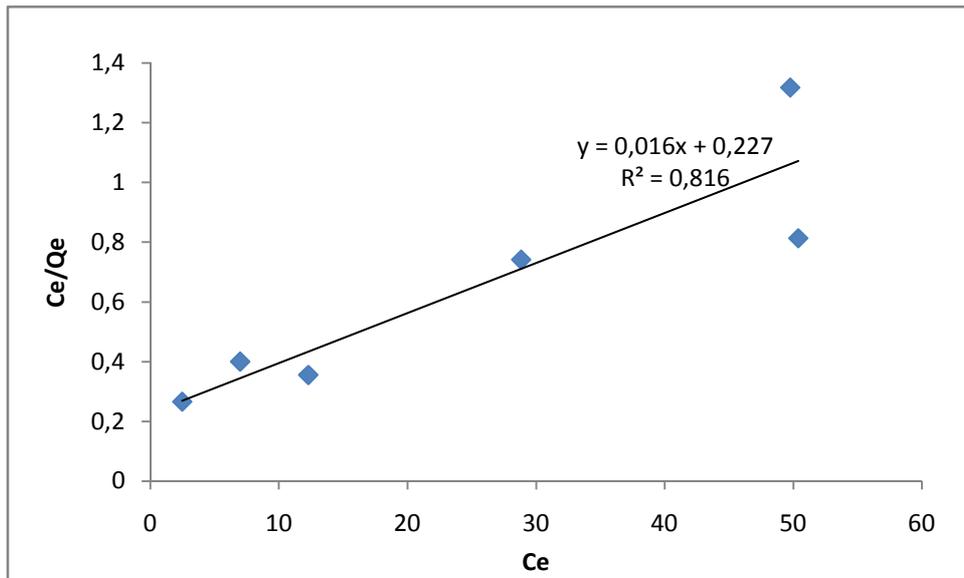


Figure 12 : Transformée linéaire de l'équation de Langmuir pour l'adsorption des ions  $Cu^{2+}$  sur le charbon pyrolysé

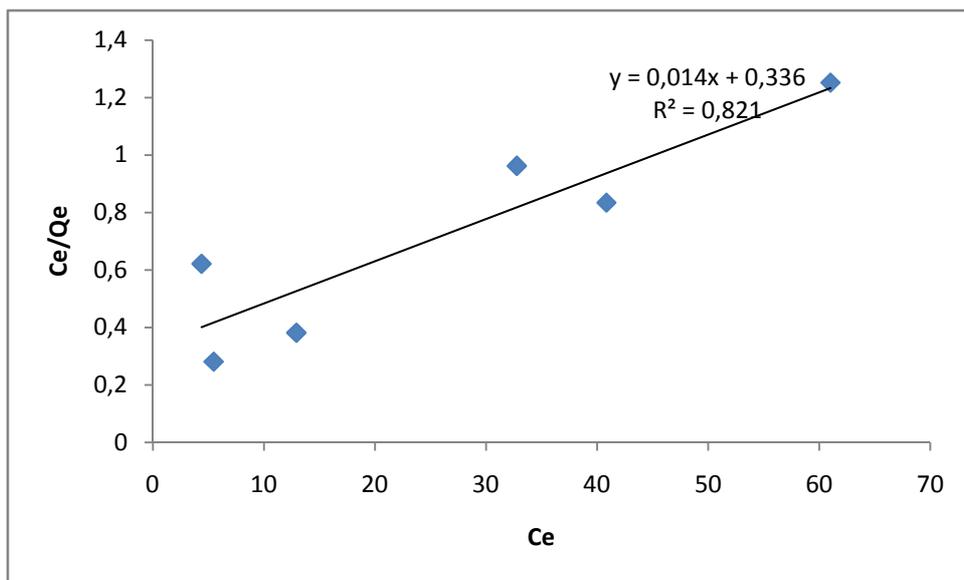
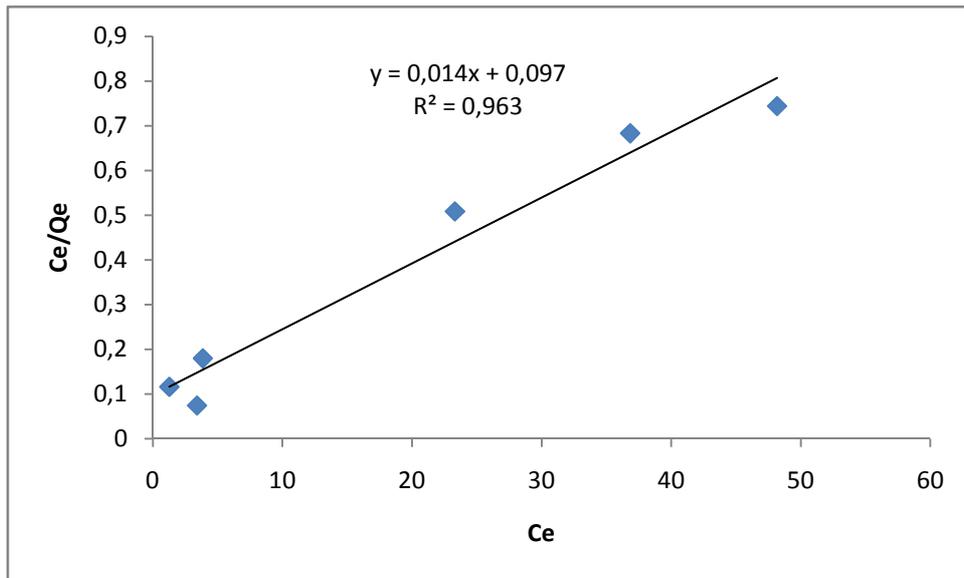


Figure 15 : Transformée linéaire de l'équation de Langmuir pour l'adsorption des ions  $Cu^{2+}$  sur le charbon activé chimiquement

## Annexes



**Figure 13 : Transformée linéaire de l'équation de Langmuir pour l'adsorption des ions  $Cu^{2+}$  sur le charbon commercial**

## Résumé

Ce travail nous a permis d'étudier l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur différents types de charbons obtenus par différentes méthodes à partir du grignon d'olive à savoir le charbon pyrolysé et le charbon activé chimiquement, aussi sur le charbon commercial.

Les résultats obtenus, nous ont permis d'évaluer l'efficacité de ceux-ci. En suite une étude comparative a été faite avec des différents charbons qui nous a permis de comparer le pouvoir adsorbant de chacun.

En fin nous avons pu éliminer plus de 75% des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur les deux charbons préparés et le charbon utilisé à la station du Taksebt.

Mots Clés : Charbon actif, adsorption, grignon d'olive,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

## Summary

This work allows us to study the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  on different types of coals obtained by different methods from olive pomace namely pyrolyzed coal and activated carbon and also the commercial coal.

The results obtained have allowed us to change the effectiveness thereof. Furthermore a comparative study was made with various coals allows us to compare the power of each adsorbent.

In the end we were able to eliminate more than 75% of the ions  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  on both prepared coals and coal used has the Taksebt station.

Keywords: Activated coal, adsorption, olive pomace,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .