

*République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou  
Faculté des Sciences Biologiques et des Sciences Agronomiques  
Département des Sciences Agronomiques*



***Mémoire de fin d'études  
En vue de l'obtention du diplôme  
de Master II***

***Spécialité : Traitement et valorisation des ressources hydriques***

***Thème***

***Adsorption de l'acide acétique et du  
méthanol sur charbon actif  
issu du roseau commun et du grignon d'olives***

***Présenté par :***

*M<sup>elle</sup> Asnoun Safia*

*M<sup>elle</sup> Mehami Akila*

***Soutenu publiquement, devant le jury d'examen composé de :***

|                              |                       |            |              |
|------------------------------|-----------------------|------------|--------------|
| M <sup>me</sup> NAIT KACI M  | Maître de conférences | ... UMMTO  | Présidente   |
| M <sup>r</sup> METAHRI Md.S  | Maître de conférences | ... UMMTO  | Promoteur    |
| M <sup>r</sup> RAHMOUNE Md.A | M.A.A                 | .... UMMTO | Co-promoteur |
| M <sup>r</sup> MERIDJA.S     | M.A.A                 | .... UMMTO | Examineur    |
| M <sup>me</sup> LOUNI.D      | M.A.A                 | .... UMMTO | Examinatrice |

***Promotion 2014-2015***

## **Remerciements**

Dieu merci pour nous avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Nous tenons à remercier notre promoteur M<sup>r</sup> METAHRI M.S, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de le diriger, qu'il trouve ici nos sincères gratitudee.

Nos vifs remerciements vont également à notre co-promoteur M<sup>r</sup> RAHMOUNE M.A, pour sa patience, sa disponibilité, ses orientations, ses conseils et ses remarques fructueuses.

Nous remercions M<sup>r</sup> SAIFI A, pour son aide et ses conseils.

Nous tenons également à remercier M<sup>me</sup> BACHATENE M, pour ses encouragements, son soutien et sa gentillesse.

Nous remercions M<sup>me</sup> NAIT KACI M pour l'honneur qu'elle nous a fait en présidant le jury de notre soutenance, et les membres de jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail à savoir : M<sup>r</sup> MERIDJA S et M<sup>me</sup> LOUNI D.

Nos remerciements sont également adressés à tous ceux et celles qui ont participé à la réalisation de ce travail de près ou de loin.

## *Dédicaces*

*A mes grands-parents,*

*A mes chers parents,*

*A mes frères et sœurs : Nawel, Omar, Sarah et Rayane,*

*A mon neveu : Eliane,*

*A mon binôme Safia et sa famille,*

*A tous ceux qui me sont chers,*

*A toute la promotion TVRH 2014 - 2015.*

**AKILA**

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail,*

*A mes chers parents pour leurs sacrifices, leur soutien, leur amour et encouragements dont je suis très reconnaissante.*

*A la mémoire de mon grand père.*

*A ma grand-mère et mes frères et sœurs :  
Mouhdh, Messaoud, Nadia et Samia tant aimés.*

*A Yazid, Fatima, Karima et leurs familles.*

*A mon cher Ahmed qui ma toujours soutenu.*

*A mon binôme Akila et sa famille.*

*Ainsi qu'à tous ceux que j'apprécie et qui m'apprécient.*

*A toute la promotion TVRH 2014 - 2015.*

**SAFIA**

## Liste des abréviations

**A** : Absorbance

**Å** : Ångström (unité de longueur)

**BET** : Brunauer- Emmett-Teller (Méthode de mesure de la surface spécifique)

**CA**: Charbon actif

**CAG**: Charbon actif en grain

**CAP** : Charbon actif en poudre

**CL50** : Concentration létale 50

**COV** : Composés organiques volatils

**DBO** : Demande biologique en oxygène

**DCO** : Demande chimique en oxygène

**DIVS** : Danger Immédiat pour la Vie et la Santé

**DL50** : Dose létale 50

**EQA** : Equivalent habitant

**GO** : Grignon d'olives

**IUPAC** : International union of pure and applied chemistry

**Kcal** : Kilocalorie

**LIE** : Limite Inférieure Explosibilité

**MEB** : Microscope électronique à balayage.

**MES** : Matière en suspension

**OMS** : Organisation mondiale de la santé

**PET** : polyéthylène téréphtalate

**pH** : Potentiel d'hydrogène

**R** : Rendement

**RC** : Roseau commun

**STEP** : Station d'épuration

**UV** : Ultraviolet

**PET** : Polyéthylène téréphtalate

**VECD** : Valeur d'Exposition de Courte Durée

**VEMP** : Valeur d'Exposition Moyenne Pondérée

**VLE** : Valeur limite d'exposition

## Liste des tableaux

**Tableau N°01** : Description des principaux types de pollution des eaux résiduaires entrant dans les stations d'épurations

**Tableau N°02** : Concentration en métaux lourds (les plus toxiques) définissant les limites de qualité d'une eau potable (législation française, OMS)

**Tableau N°03** : Représentation des paramètres physico-chimiques d'acide acétique

**Tableau N°04** : Les caractéristiques physique du méthanol

**Tableau N°05** : Comparaison entre l'adsorption physique et chimique

**Tableau N°06** : Les différents types d'adsorbant

**Tableau N°07** : Principales caractéristiques du charbon activé

**Tableau N°08** : Avantages et inconvénients du charbon en poudre

**Tableau N°09** : Propriétés de quelques charbons activés vendus sur le marché

**Tableau N°10** : Composition chimique de fibres de roseaux

**Tableau N°11** : Les caractéristiques techniques du roseau

**Tableau N°12** : Composition chimique indicative des différents types de grignons

**Tableau N°13** : Paramètres des modèles d'adsorption d'acide acétique.

**Tableau N°14** : Paramètre des modèles d'adsorption du méthanol et coefficient de détermination

**Tableau N°15** : Evolution des rendements d'adsorption du méthanol sur les trois charbons actifs

## Liste des figures

- Figure N°01** : Pictogrammes de danger de l'acide acétique.
- Figure N°02** : Pictogrammes de danger du méthanol.
- Figure N°03** : Schéma de la station de traitement des eaux usées
- Figure N°04** : Représentation de l'adsorption de l'adsorbat à la surface d'un adsorbant
- Figure N°05** : Schéma de l'adsorption physique
- Figure N°06** : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant
- Figure N°07** : Schématisation de la structure du charbon actif
- Figure N°08** : Clichés de microscopie électronique à balayage de la structure d'un Charbon actif
- Figure N°09** : Charbon actif extrudé
- Figure N°10** : Charbon actif en poudre (CAP)
- Figure N°11** : Charbon actif en grain (CAG)
- Figure N°12** : Classification des isothermes d'adsorption
- Figure N°13** : Modèle d'adsorption en monocouche
- Figure N°14** : Modèle d'adsorption en multicouches
- Figure N°15** : Le roseau géant (*Arundo donax*)
- Figure N°16** : Le roseau commun
- Figure N°17** : Filtre planté de roseau à écoulement horizontal
- Figure N°18** : Filtre planté de roseau à écoulement vertical
- Figure N°19** : Les olives et les grignons d'olive
- Figure N°20** : Schéma général de la fabrication du charbon actif à partir du GO et du RC
- Figure N°21** : Spectrophotomètre UV-Visible
- Figure N°22** : Photographie du RC au MEB à différentes résolutions (a)-avant l'activation, (b)-après l'activation
- Figure N°23** : Photographie du GO au MEB à différentes résolutions (a)-charbon en grain, (b)-charbon en poudre (c)-CAP
- Figure N°24** : Isotherme d'adsorption d'acide acétique sur le roseau
- Figure N°25** : Isotherme d'adsorption d'acide acétique sur le grignon d'olives
- Figure N°26** : Isotherme d'adsorption d'acide acétique sur le charbon commercial
- Figure N°27** : Exploitation des résultats d'adsorption d'acide acétique sur les trois charbons selon l'isotherme de Langmuir

**Figure N°28:** Exploitation des résultats d'adsorption d'acide acétique sur les trois charbons selon l'isotherme de Freundlich

**Figure N°29 :** Effet de la concentration initial en acide acétique sur les rendements d'élimination sur les trois charbons

**Figure N°30 :** Influence de temps d'agitation sur le rendement d'adsorption d'acide acétique

**Figure N°31:** Courbe d'étalonnage du méthanol

**Figure N°32:** Isotherme d'adsorption du méthanol sur le roseau

**Figure N°33:** Isotherme d'adsorption du méthanol sur le grignon d'olives

**Figure N°34 :** Isotherme d'adsorption du méthanol sur le charbon commercial

**Figure N°35:** Linéarisation des isothermes d'adsorption du méthanol sur les trois charbons selon l'isotherme de Langmuir

**Figure N°36 :** Linéarisation des isothermes d'adsorption du méthanol sur les trois charbons selon l'isotherme de Freundlich

**Figure N° 37:** Comparaison de la capacité maximale des différents CAP

# SOMMAIRE

|                            |   |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

## PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

### Chapitre I : La pollution des eaux et les procédés d'épuration

|   |    |
|---|----|
| I-1 La pollution des eaux .....   | 3  |
| I-1-1 Généralités.....  | 3  |
| I-1-2 Les polluants rencontrés dans les eaux résiduaires entrant dans la station d'épuration .... | 3  |
| I-1-2-1 Les métaux lourds.....  | 4  |
| I-1-2-2 Les composés organiques .....   | 5  |
| I-1-2-2-1 Le phénol .....   | 5  |
| I-1-2-2-2 Le benzène .....  | 5  |
| I-1-2-2-3 L'acide acétique .....  | 6  |
| I-1-2-2-4 Le méthanol .....   | 7  |
| I-2 L'épuration des eaux usées.....   | 10 |
| I-2-1 Généralités.....  | 10 |
| I-2-2 Procédés d'épurations des eaux usées.....   | 11 |
| I-2-2-1 Les prétraitements .....  | 11 |
| I-2-2-2 Le traitement primaire .....  | 11 |
| I-2-2-3 Le traitement secondaire .....  | 12 |
| I-2-2-4 Traitement tertiaire .....  | 13 |
| I-2-2-5 Traitement des boues .....  | 14 |

### Chapitre II : Adsorption

|   |    |
|---|----|
| II-1 Généralités sur l'adsorption .....       | 15 |
| II-2 Les types d'adsorption.....              | 16 |
| II-2-1 La physisorption.....                  | 16 |
| II-2-2 La chimisorption.....                  | 17 |
| II-3 Cinétique d'adsorption.....              | 17 |
| II-4 Principaux types d'adsorbants.....       | 18 |
| II-4-1 Surface spécifique des adsorbants..... | 20 |
| II-5 Le Charbon actif (CA) .....              | 20 |
| II-5-1 Structure du charbon actif.....        | 21 |
| II-5-2 Fabrication du charbon actif .....     | 22 |

|  |    |
|--|----|
| II-5-2-1 La carbonisation .....  | 22 |
| II-5-2-2 L'activation .....  | 23 |
| II-5-2-2-1 L'activation physique .....                                 | 23 |
| II-5-2-2 -2 L'activation chimique .....                                | 23 |
| II-5-3 Les différentes formes de charbon actif.....                    | 23 |
| II-5-3-1 Le charbon actif extrudé .....                                | 23 |
| II-5-3-2 Le charbon actif en poudre (CAP) .....                        | 24 |
| II-5-3-3 Le charbon actif en grain (CAG) .....                         | 24 |
| II-5-4 Utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux .....  | 25 |
| II-6 Facteurs influençant l'adsorption .....                           | 26 |
| II-6-1 Facteurs caractérisant l'adsorbat .....                         | 26 |
| II-6-2 Facteurs caractérisant l'adsorbant .....                        | 26 |
| II-6-2-1 La surface spécifique.....                                    | 26 |
| II-6-2-2 La surface chimique .....                                     | 26 |
| II-6-2-3 La distribution de la taille des pores.....                   | 26 |
| II-6-3 Conditions opératoires .....                                    | 26 |
| II-6-3-1 La température .....  | 26 |
| II-6-3-2 Le pH.....  | 27 |
| II-7 Les isothermes d'adsorption.....                                  | 27 |
| II-7-1 Classification des isothermes d'adsorption.....                 | 27 |
| II-7-2 Modèles d'isothermes.....                                       | 28 |
| II-7-2-1 Isotherme d'adsorption de Langmuir .....                      | 28 |
| II-7-2-2 Isotherme d'adsorption de Freundlich.....                     | 29 |
| II-7-2-3 Isotherme d'adsorption de Brunauer- Emmet- Teller (BET) ..... | 29 |
| II-8 Etat de l'art.....  | 30 |

## **Chapitre III : Les matières premières naturelles utilisées pour la fabrication du charbon**

|  |    |
|--|----|
| III-1-1 Généralités sur le roseau.....                           | 34 |
| III-1-2 Définition du roseau .....                               | 34 |
| III-1-3 Classification du roseau.....                            | 34 |
| III-1-3-1 Le roseau commun ( <i>Phragmites australis</i> ) ..... | 34 |
| III-1-3-2 Le roseau géant ( <i>Arundo donax</i> ).....           | 35 |

|   |    |
|---|----|
| III-1-4 L'habitat du roseau.....  | 35 |
| III-1-5 La composition des fibres de roseau .....                                     | 35 |
| III-1-5-1 Quelques caractéristiques techniques de roseau .....                        | 36 |
| III-1-6 L'utilisation du roseau en construction.....                                  | 36 |
| III-1-7 Le rôle de roseaux dans l'épuration des eaux usées (la phyto épuration) ..... | 37 |
| III-1-7-1 Le Principe de la phyto épuration .....                                     | 37 |
| III-1-7-2 Les types de filtrations plantées de roseaux .....                          | 37 |
| III-1-7-2-1 Les filtres à écoulement horizontal .....                                 | 37 |
| III-1-7-2-2 Les filtres à écoulement vertical .....                                   | 38 |
| III-2 Les grignons d'olives.....  | 38 |
| III-2-1 Généralités sur le grignon d'olives .....                                     | 38 |
| III-2-2 Différents types de grignon d'olives .....                                    | 39 |
| III-2-3 Composition chimique du grignon d'olives .....                                | 39 |
| III-2-4 Différentes filières de valorisation des grignons d'olives .....              | 40 |

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **Chapitre IV : Matériels et méthodes**

|  |    |
|--|----|
| IV-1 Matériaux utilisés .....  | 41 |
| IV-1-1 Fabrication du charbon actif à partir du grignon d'olives et du roseau commun ..... | 41 |
| IV-1-1-1 Charbon actif à base du grignon d'olives.....                                     | 41 |
| IV-1-1-2 Charbon actif à base du roseau commun .....                                       | 41 |
| IV-2 Préparation des solutions.....  | 42 |
| IV-3 Méthodes utilisées .....  | 43 |
| IV-3-1 Microscope électronique à balayage (MEB) .....                                      | 43 |
| IV-3-2 Méthode spectrophotométrique .....  | 43 |
| IV-3-3 Méthode titrimétrique.....  | 44 |

### **Chapitre V : Résultats et discussions**

|   |    |
|---|----|
| V-1 Microscopie électronique à balayage .....         | 46 |
| V-2-1 Calcul des quantités adsorbées.....             | 47 |
| V-2-2 Détermination des isothermes d'adsorption ..... | 48 |
| V-2-3 Modélisation .....                              | 49 |
| V-2-3-1 Modèle de Langmuir .....                      | 50 |
| V-2-3-2 Modèle de Freundlich.....                     | 50 |

|   |    |
|---|----|
| V-2-4 Etude des facteurs qui influent sur la cinétique d'adsorption .....   | 53 |
| V-2-4-1 Effet de la concentration initiale en acide acétique sur les rendements d'élimination de ce dernier en solution synthétique. .... | 53 |
| V-2-4-2 Influence de temps d'agitation.....   | 54 |
| V-3 Cinétique des essais d'adsorption du méthanol sur les trois charbons actifs étudiés.....  | 55 |
| V-3-1 La courbe d'étalonnage .....  | 55 |
| V-3-2 Détermination des isothermes d'adsorption .....   | 56 |
| V-3-3 Modélisation .....  | 58 |
| V-3-4 Rendements d'adsorption .....   | 60 |
| V-4 Comparaison de l'efficacité des différents charbons actifs .....  | 61 |
| Conclusion générale .....   | 63 |
| Références bibliographiques   |    |

# *Introduction générale*

# Introduction générale

---

## Introduction générale

L'accroissement du nombre de sites industriels et des activités humaines, a eu un impact néfaste sur l'environnement suite aux quantités importantes d'espèces toxiques générées et émises dans la nature sous différents états : solides, liquides et gazeux.

Ceci constitue un grand souci pour les autorités publiques, en effet le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative de ressources en eau, auxquels s'ajoute ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des pollutions. Par conséquent l'eau devient ainsi un vecteur de pollution et un précurseur de plusieurs maladies, l'OMS estime en effet que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement associés à l'eau [29].

Pour remédier aux effets toxiques de ces polluants sur les êtres vivants et l'environnement, il convient de procéder à un traitement approprié des eaux. Des procédés physiques et chimiques ont été étudiés pour éliminer les polluants, certains sont : la coagulation, la floculation, la précipitation chimique, l'ultrafiltration et l'adsorption.

Cette dernière méthode considérée comme une méthode efficace et économique, elle est basée sur les interactions physiques ou chimiques.

Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés dans ce procédé, il possède des surfaces spécifiques importantes allant de 700 à 2000 m<sup>2</sup>/g ce qui le rend un bon adsorbant [18], et parmi les matières premières sur lesquelles se base sa fabrication on cite le grignon d'olives, les noyaux de dattes... etc.

L'adsorption de l'acide acétique, en solution aqueuse par le charbon a été étudiée [9], car il s'agit d'un polluant organique dont la surface spécifique se rapproche le plus de celle du diazote communément utilisé dans les expériences d'adsorption. Le but de cette étude est d'arriver à mettre au point un charbon actif fabriqué à base des grignons d'olives et du roseau commun, ainsi tester leur pouvoir adsorbant.

Notre travail porte sur l'étude comparative de la capacité d'adsorption de l'acide acétique et du méthanol dans une solution synthétique sur CAP à base des grignons d'olives, le CAP à base du roseau commun et enfin le charbon commercial.

Afin de bien structurer notre mémoire, nous l'avons divisé en deux grandes parties

La partie théorique qui inclut trois chapitres :

Le premier chapitre consiste à déterminer les généralités sur la pollution de l'eau et les procédés d'épuration.

Dans le deuxième chapitre nous abordons le phénomène d'adsorption.

## Introduction générale

---

Dans le troisième chapitre nous présentons un aperçu bibliographique sur le grignon d'olives et le roseau commun.

La partie expérimentale qui comprend deux chapitres :

Le premier concerne le matériel et les méthodes utilisés au cours de la pratique.

Le deuxième présente les résultats d'adsorption et leur interprétation.

Et enfin, on termine notre travail par une conclusion.

# *Partie bibliographique*

***Chapitre I:  
La pollution des eaux  
usées et les procédés  
d'épuration***

## **I-1 La pollution des eaux**

### **I-1-1 Généralités**

Actuellement, le monde souffre de la pollution environnementale, cette pollution est due généralement à l'augmentation des activités humaines dans tous les secteurs et elle cause des dégâts pour la santé humaine et altère l'équilibre écologique. Pour cette raison, tous les pays ont déployé des efforts pour résoudre cette problématique, surtout des raretés et l'altération des qualités des eaux à cause de la diversité des sources de la pollution hydrique. La difficulté de gestion de cette pollution par les pays en voie de développement nécessite des projets avec des grands budgets pour résoudre ce problème [68].

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau...etc.) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [17].

### **I-1-2 Les polluants rencontrés dans les eaux résiduaires entrant dans la station d'épuration**

L'origine des eaux résiduaires entrant dans les stations d'épurations est varié, donc la nature des pollutions qui rentrent dans la station par le biais des eaux résiduaires et qu'il faut traiter est aussi diversifiée. L'épuration est destinée à réduire les pollutions issues des eaux usées pour les rendre « acceptables » par le milieu récepteur. Les principaux types de pollutions retrouvées dans les effluents sont rapportés dans le tableau N°01[67] :

# Chapitre I : La pollution des eaux et les procédés d'épuration

**Tableau N°01** : Description des principaux types de pollution des eaux résiduaires entrant dans les stations d'épurations.

| Nature de la pollution  | Origine  |
|---|--|
| Pollution organique non toxique en elle-même  | Eaux usées domestiques et industrielles  |
| Pollution azotée et phosphorée  | Dégradation des molécules organiques azotées, ammoniacale  |
| Micropolluants organiques : <ul style="list-style-type: none"><li>- Les produits phytosanitaires</li><li>- Les biocides</li><li>- les hydrocarbures</li><li>- les biphenyles polychlores</li><li>- les dioxines</li></ul> Micropolluants minéraux<br>Micropolluants organométalliques | Dus en général aux rejets industriels, mais aussi aux rejets agricoles pour les produits phytosanitaires et les rejets urbains pour les biocides |
| Pollution par les matières en suspension  | Rejets urbains et industriels  |
| Pollution microbiologique   | Mauvais raccordements au réseau d'assainissement, rejets de station d'épuration... etc.  |
| Pollution acide   | Pollution atmosphérique, engrais azotés, rejets urbains et industriels   |
| Pollution saline  | Rejets industriels   |
| Pollution thermique   | Rejets industriels   |
| Pollution radioactive   | Rejets industriels   |

Parmi les polluants fréquemment trouvés dans les eaux et dangereux pour la santé humaine, animale et végétale, on cite : les métaux lourds et les matières organiques.

## I-1-2-1 Les métaux lourds

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse  $5 \text{ g/cm}^3$ . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt et manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure [7]. Ces éléments, souvent considérés comme peu toxiques par rapport à un certain nombre de composés organo-halogénés, présentent toute fois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradable [2].

# Chapitre I : La pollution des eaux et les procédés d'épuration

---

En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. C'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement [2].

**Tableau N°02:** Concentration en métaux lourds (les plus toxiques) définissant les limites de qualité d'une eau potable (législation française, OMS) [22].

| Elément      | Décret n°2001-1220       | Recommandations OMS      |
|--------------|--------------------------|--------------------------|
| Plomb (Pb)   | 10 µg/l                  | 10 µg/l                  |
| Cadmium (Cd) | 5,0 µg/l                 | 3,0 µg/l                 |
| Mercure (Hg) | 1,0 µg/l (mercure total) | 1,0 µg/l (mercure total) |

## I-1-2-2 Les composés organiques

Les composés organiques présents dans les eaux, et qui proviennent entre autres des rejets industriels sont aussi dangereux que toxiques. Parmi les plus cités dans la littérature on trouve le phénol, le benzène, l'acide acétique et le méthanol.

### I-1-2-2-1 Le phénol

Les phénols sont des dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique, le phénol ( $C_6H_6O$ ) étant le plus simple de cette classe de composés. C'est un produit de synthèse, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. Il est toxique, et peut provoquer des brûlures graves sur la peau [7].

Les composés phénoliques sont nocifs et ils se trouvent dans les effluents de nombreuses industries, telles que les industries chimiques et pétrochimiques, celles des résines et des cokeries et pesticides, du textile, du papier et même dans l'industrie pharmaceutique, et pour cela ce sont les polluants les plus fréquemment rencontrés dans les rivières, les eaux marines, les rejets industriels, les effluents urbains et aussi dans les nappes phréatiques contaminées [5].

### I-1-2-2-2 Le benzène

Le benzène ( $C_6H_6$ ) est un hydrocarbure aromatique simple qui, à une température ambiante, est sous forme de liquide incolore, volatil et très inflammable. Il a une odeur aromatique caractéristique ayant un seuil olfactif variant entre 4,7 à 100 ppm dans l'air et de 2 mg/l dans l'eau et un seuil de goût entre 0,5 et 4,5 mg/l. Le benzène est relativement soluble dans l'eau et dans la majorité des solvants organiques, il peut provenir de sources naturelles, mais elles sont négligeables. Il est un composant naturel du pétrole brut et peut se retrouver dans l'eau par l'infiltration du pétrole dans le sol ou par l'écoulement de l'eau à travers le minerai pétrolifère [23].

# Chapitre I : La pollution des eaux et les procédés d'épuration

## I-1-2-2-3 L'acide acétique

L'acide acétique (du latin acetum) ou acide éthanoïque est un acide carboxylique de formule chimique :  $C_2H_4O_2$  ou  $CH_3COOH$ . Il se présente sous forme liquide, incolore inflammable et hygroscopique. Il est produit de façon synthétique ou par fermentation bactérienne [17]. Son action de lutte est plus efficace sur les levures et éventuellement les bactéries que sur les moisissures.

C'est un réactif très utilisé dans l'industrie, notamment comme additif alimentaire, en photographie, dans la fabrication de plastiques tel que le polyéthylène téréphtalate (PET) ou l'acétate de cellulose. Il est aussi utile pour la production d'acétate de vinyle (peintures, adhésifs) et de solvants organiques.

### ❖ Propriétés physico-chimiques

**Tableau N°03:** Représentation des paramètres physico-chimiques de l'acide acétique [17]

| Paramètres                       | Valeurs   |
|----------------------------------|---|
| Formule brute                    | $C_2H_4O_2$   |
| Masse molaire                    | $60,052 \pm 0,0025 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   |
| Pka                              | 4,76 à 25 °C  |
| Moment dipolaire                 | $1,70 \pm 0,03 \text{ D}$   |
| Diamètre moléculaire             | 0,442 nm  |
| T°fusion                         | 16,64 °C  |
| T° ébullition                    | 117,9 °C  |
| Solubilité                       | Miscible avec l'eau, l'acétone, l'alcool, le benzène, le glycérol, l'éther, le tétrachlorure de carbone; Pratiquement dans sol. dans le disulfure de carbone totalement miscible à l'hexane, au toluène |
| Masse volumique                  | $1,082 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (liquide, 20°C)  |
| T° d'auto inflammation           | 465 °C  |
| Point d'éclair                   | 39 °C (coupelle fermée)   |
| Limites d'explosivité dans l'air | 5,4–16 %vol   |
| viscosité dynamique              | $1,22 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à 25°C  |
| Point critique                   | $4,53 \text{ mPa}$ à 319,56 °C  |
| Pression de vapeur saturante     | $1,5 \text{ kPa}$ à 20 °C   |

# Chapitre I : La pollution des eaux et les procédés d'épuration

---

## ❖ Toxicocinétique et métabolisme

L'acide acétique est absorbé par voies digestive et respiratoire. Il est rapidement distribué dans tout l'organisme. Il est extensivement métabolisé et incorporé dans les lipides et les protéines. La fraction éliminée dans les urines, sous forme inchangée est très faible [47].

## ❖ Toxicité sur l'homme

Une hyperhémie conjonctivale (sans lésion cornéenne) et une pharyngite ont été observées chez cinq ouvriers exposés pendant 7 à 12 ans à des concentrations d'acide acétique comprises entre 200 et 650 mg/m<sup>3</sup>. Dans une autre étude portant sur 12 personnes exposées à une concentration moyenne de 125mg/m<sup>3</sup> pendant au moins 2 ans, il a été constaté une irritation des muqueuses oculaires et des voies respiratoires [47].

## ❖ Valeur limite d'exposition

En France, le ministère du travail a fixé pour l'acide acétique la valeur limite d'exposition (VLE) indicative qui peut être admise dans l'air des locaux de travail. Cette valeur correspond à une concentration de 10 ppm, soit 25 mg/m<sup>3</sup> [47].

## ❖ Identifications des dangers



Figure N°01 : Pictogrammes de danger de l'acide acétique.

- GHS02 flamme : liquide et vapeurs inflammables.
- GHS05 corrosion : provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves [58].

### I-1-2-2-4 Le méthanol

Selon L'INRS [49], le méthanol ou alcool méthylique (CH<sub>3</sub>-OH) est un liquide mobile, incolore, volatil, d'odeur plutôt agréable quand il est pur. Les données relatives au seuil de détection olfactive sont discordantes. Les chiffres de 5 900, 1500, 100 et 3 ppm ayant été trouvés par les différents expérimentateurs.

Le méthanol est miscible à l'eau, le mélange se faisant avec dégagement de chaleur et contraction, et à la plupart des solvants organiques (alcools, éthers, cétones...). Il dissout les graisses et un grand nombre de matières plastiques et de sels minéraux; c'est, à cet égard, un

## Chapitre I : La pollution des eaux et les procédés d'épuration

---

meilleur solvant que l'éthanol, et d'après ces propriétés chimiques, le méthanol est un produit chimiquement stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, de déshydrogénation, de déshydratation et d'estérification). La mobilité de son groupe hydroxyle étant la plus élevée de la série, sa capacité réactionnelle est particulièrement grande.

### ❖ Caractéristiques chimiques

Une oxydation brutale (par exemple combustion) le transforme en dioxyde de carbone et eau, alors qu'une oxydation ménagée conduit à l'aldéhyde formique, puis à l'acide formique.

Le méthanol peut réagir vivement avec les oxydants puissants tels que les mélanges nitro-chromiques ou sulfochromiques, l'acide nitrique, les perchlorates, les peroxydes, les hypochlorites alcalins, le brome, le chlore et, d'une manière générale, tous les composés organiques ou minéraux riches en oxygène et instables.

La réaction avec les métaux alcalins donne un méthylate avec dégagement d'hydrogène et peut être brutale. La plupart des autres métaux sont insensibles au méthanol, à l'exception du plomb, de l'aluminium et du magnésium [49].

### ❖ Caractéristiques physiques

**Tableau N°04** : les caractéristiques physique du méthanol [49]

|  |  |
|--|--|
| Masse molaire                                  | 32,04g/mol   |
| Point de fusion                                | - 97,8 °C  |
| Point d'ébullition                             | 64,5 °C  |
| Densité (D204)                                 | 0,7915   |
| Densité de vapeur (air = 1)                    | 1,11   |
| Pressions de vapeur                            | 3,8 kPa à 0 °C<br>12,3 kPa à 20 °C<br>34,4 kPa à 40 °C |
| Indice d'évaporation (oxyde de diéthyle = 1)   | 6,3  |
| Point d'éclair en coupelle fermée              | 12°C   |
| Limites d'explosivité dans l'air (% en volume) | 6,7 %  |
| limite inférieure                              | 36,5 %   |
| limite supérieure                              |  |
| Température d'auto-inflammation                | 464 °C   |

## ❖ Risques du méthanol

L'ingestion ou l'inhalation de méthanol peut provoquer une dépression du système nerveux central et une acidose métabolique. Lorsque l'intoxication au méthanol est sévère, des troubles de la vision pouvant mener à la cécité, des difficultés respiratoires et des douleurs musculaires et abdominales peuvent être observés. Dans certains cas, l'acidose métabolique évoluera vers le coma, puis la mort. Il est à noter que la susceptibilité d'une intoxication au méthanol est très variable d'un individu à l'autre, mais de façon générale l'ingestion de 80 à 150 ml d'une solution à 80% de méthanol est mortelle. Le méthanol est très volatil, c'est un composé qui s'enflamme facilement en présence de chaleur, de sources d'ignition ou de charges électrostatiques. Il est à noter que le méthanol peut engendrer une explosion lorsqu'il entre en contact avec des agents oxydants.

- Danger Immédiat pour la Vie et la Santé (DIVS) : 6 000 ppm
- Valeur d'Exposition Moyenne Pondérée (VEMP) : 200 ppm ou 262 mg/m<sup>3</sup>
- Valeur d'Exposition de Courte Durée (VECD) : 250 ppm ou 328 mg/m<sup>3</sup>
- Limite Inférieure Explosibilité (LIE) : 5.5% ou 55 000 ppm
- DL50 orale chez le rat : 6 200 – 13 000 mg/kg
- DL50 cutanée chez le lapin : 15 800 mg/kg
- CL50 chez le rat : 64 000 ppm (4h) [39].

## ❖ Identification des dangers



Figure N°02 : Pictogrammes de danger du méthanol.

- GHS02 flamme : liquide et vapeurs très inflammables.
- GHS06 tête de mort sur deux tibias : toxique en cas d'ingestion, par contact cutané et par inhalation.
- GHS08 danger pour la santé : risque avéré d'effets graves pour les organes [81].

## ❖ Utilisations du méthanol

Peut servir à préparer de nombreux réactifs ou colorants, en remplacement de l'éthanol, qui est nettement plus cher. C'est aussi un excellent produit pour dégraisser les lames de microscopie et nettoyer la verrerie (pour cet usage, on peut utiliser le méthanol commercial non coloré), additionné de quelques gouttes de produit de vaisselle, nous l'utilisons pour stocker les lames porte-objets utilisées ; le séjour dans ce bain permet d'enlever l'huile d'immersion [59].

## I-2 L'épuration des eaux usées

### I-2-1 Généralités

En Algérie, les eaux usées représenteront un volume très appréciable de près de 2 milliards de m<sup>3</sup>. Un tel volume, une fois épuré, pour des considérations écologiques ou de protection des ressources en eau, sera très apprécié quant à son utilisation par l'agriculture ou l'industrie [43].

Actuellement, l'Algérie dispose de 134 stations d'épuration en fonctionnement avec une capacité installée estimée à 12 millions EQH, soit 800 hm<sup>3</sup>/an. La réutilisation des eaux usées épurées est devenue l'un des axes principaux de la stratégie du secteur des ressources en eau en Algérie. A l'horizon 2015, 66 autres stations seront réceptionnées, ce qui portera le nombre des stations d'épuration en exploitation à 200, dont 12 destinées à la protection du littoral [43].

L'épuration des eaux usées consiste à décanter les éléments polluants particuliers et à extraire les éléments dissous qui sont transformés en matières sédimentables suite à un traitement approprié. Ainsi à la sortie de station, il en résulte d'une part une eau épurée rejetée dans le milieu naturel ou réutilisée d'autre part, et il reste des sous produits désignés sous le terme des bous résiduaires. [34]

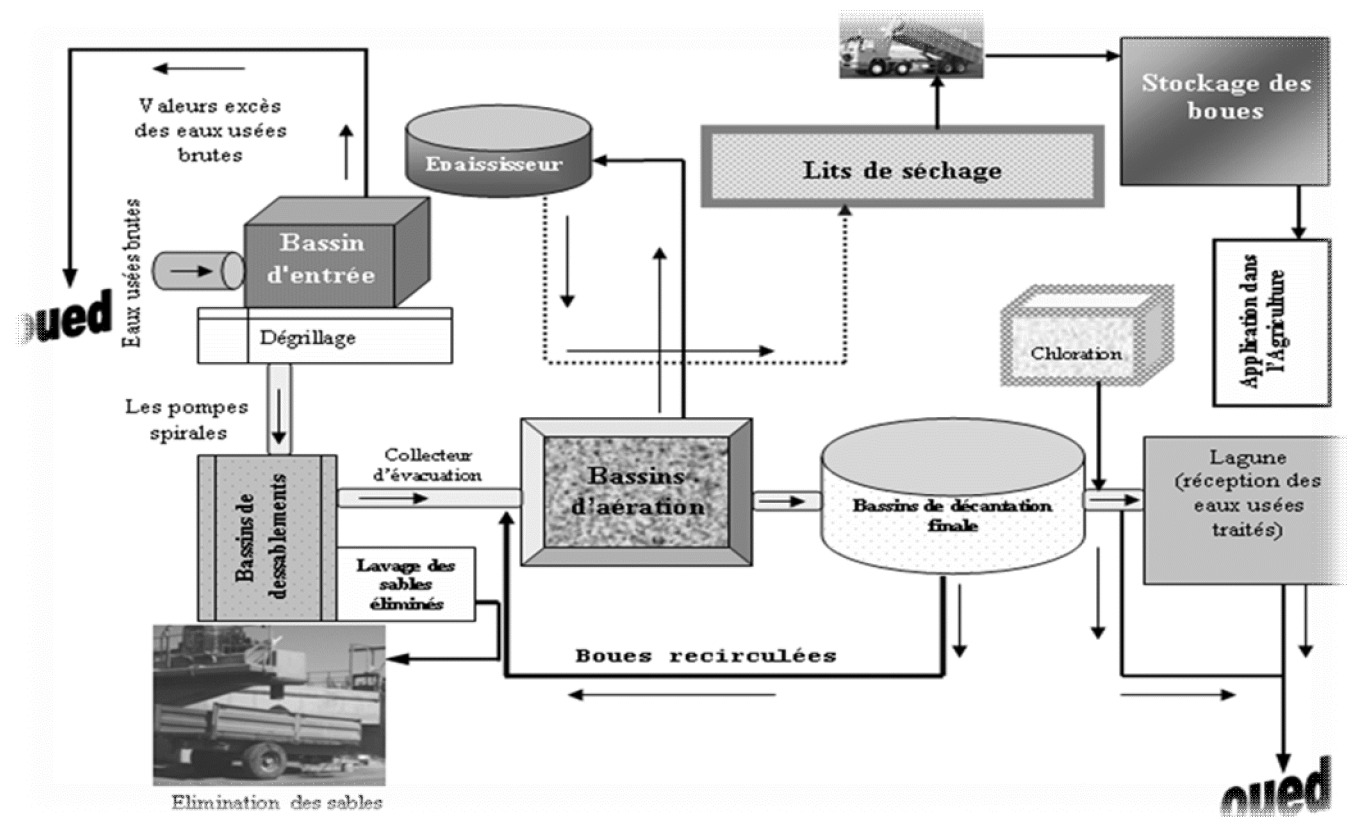


Figure N°03: Schéma de la station de traitement des eaux usées [68]

## I-2-2 Procédés d'épurations des eaux usées

Les eaux usées (ou effluents) arrivent dans la station après relèvement. Lors de l'arrivée d'eau massive en cas d'orage, un bassin tampon permet de recevoir ces eaux et de ne pas perturber le procédé d'épuration. Ainsi des matières extérieures seront traitées en station (matières de vidange ou de curage, lixiviats, graisses...) [48].

**I-2-2-1 Les prétraitements :** représentent une série d'opérations qui ont pour but l'élimination de la fraction grossière des matières indésirables afin d'alléger les traitements ultérieurs, ils comprennent :

➤ **Le dégrillage**

À l'entrée de la station d'épuration, les effluents bruts doivent subir un dégrillage (parfois un tamisage). Ainsi, les matières volumineuses (flottants,...etc.) sont retenues au travers des grilles, cette opération est toujours effectuée, si possible, avant la station de relevage, afin de protéger les pompes, vis d'Archimède, et de ne pas gêner le fonctionnement des étapes ultérieures du traitement [76].

➤ **le dessablage**

Le dessablage a pour but d'extraire des eaux brutes les graviers, les sables et les particules minérales plus ou moins fines, de façon à éviter les dépôts dans les canaux et conduites, et assurer ainsi la protection des pompes et autres appareils contre l'abrasion et éviter de surcharger les stades de traitement ultérieurs en particulier les réacteurs biologiques [61].

➤ **Le déshuilage-dégraissage**

Le déshuilage est une opération de séparation liquide-liquide, alors que le dégraissage est une opération de séparation solide-liquide (à la condition que la température de l'eau soit suffisamment basse, pour permettre le figeage des graisses). Ces deux procédés visent à éliminer la présence des corps gras dans les eaux usées, qui peuvent gêner l'efficacité du traitement biologique qui intervient en suite [61].

## I-2-2-2 Le traitement primaire

Les procédés de traitement primaire sont physiques, comme la décantation plus ou moins poussée, et éventuellement physicochimiques ; les déchets ainsi recueillis constituent ce qu'on appelle les boues primaires, ils permettent d'éliminer 50% à 60% des matières en suspension décantables dans l'eau et d'autre part, de réduire les caractéristiques dimensionnels avales de la pollution carbonée [76].

### ➤ **Le traitement physique**

Il permet de retirer des eaux usées les matières décantables, dans ce cas, la séparation qui s'effectue par gravité ne concerne que les particules de diamètre supérieur à 100 micromètres, celles de diamètre inférieur à 100 micromètres ne décantent pas, mais seront entraînées vers les unités ultérieures de traitement

Les bassins de décantation sont des bassins à ciel ouvert, le plus souvent cylindriques. L'effluent brut arrive par un point central. Les matières décantables en suspension obtenues par séparation de l'effluent constituent les boues dites « primaires », qui sont récupérées et orientées vers le traitement des boues [4].

### ➤ **Le traitement physico-chimique**

Le traitement physicochimique est le seul moyen qui permet la déstabilisation des particules colloïdales à petite dimension (10<sup>-8</sup> à 10<sup>-2</sup> mm), il renferme deux opérations principales, la première est le processus de floculation qui consiste à rassembler les colloïdes et la deuxième est la coagulation qui est une déstabilisation à faible charge électrique [75].

### **I-2-2-3 le traitement secondaire**

Le traitement secondaire est un traitement biologique dont l'objectif est l'élimination de la pollution carbonée, azotée et phosphorée. Ce traitement utilise la capacité auto-épuratrice des microorganismes dont l'activité est améliorée en la plaçant dans des conditions optimales. L'épuration par la biomasse peut prendre plusieurs formes : systèmes à culture libre ou fixée. Quelque soit la technologie, le principe du traitement biologique est le même [70].

### ➤ **Les procédés à cultures libres**

Il existe deux types de traitements biologiques des eaux usées par procédés à cultures libres : le traitement par boues activées et le lagunage [67].

### ✓ **Les traitements par boues activées [75]**

Les traitements par boues activées reposent sur les principes suivants :

- l'eau à épurer est mise en contact dans le bassin d'activation avec une culture bactérienne importante ;
- de l'oxygène est fourni à travers un dispositif d'aération ;
- un brassage de la culture bactérienne est effectué ;
- la séparation de la culture bactérienne (boue) et de l'eau épurée se fait dans un bassin de décantation dit clarificateur ;
- la boue est soit recirculée, soit extraite : ce sont « les boues en excès ».

### ✓ **Le lagunage**

L'utilisation d'étangs naturels ou artificiels comme milieux récepteurs d'effluents bruts ou traités remonte à des temps anciens. Dans les lagunes naturelles, l'eau à épurer est stockée dans un bassin de faible profondeur, des bactéries aérobies se développent et utilisent la pollution comme source de nourriture et aboutissent à la formation d'une boue activée dispersée, l'oxygène est fourni par l'activité photosynthétique d'algues. Le fond de la lagune est anaérobie. Les lagunes aérées sont un dispositif très proche des procédés à boues activées, ou l'oxygène est apporté avec des aérateurs artificiels pour le maintien des conditions d'aérobies des bactéries épuratrices [67].

### ➤ **Les procédés à cultures fixées**

Les procédés biologiques à cultures bactériennes fixées dérivent d'une intensification des processus naturels d'épuration par le sol. Le plus ancien est celui du lit bactérien. Plus récemment, les procédés à biomasse fixée sur milieu granulaire fin ont été mis en place [67].

### ✓ **Les disques biologiques**

Le principe consiste en l'utilisation d'une biomasse fixée sur des disques tournant autour d'un axe horizontal et baignant en partie dans l'eau à traiter. Par rotation, la biomasse se trouve alternativement en contact avec l'eau à traiter et l'air [75].

### ✓ **Les lits bactériens**

Le principe des lits bactériens est lié au ruissellement de l'eau sur un support solide, sur lequel se développe une biomasse épuratrice. L'aération est assurée par la circulation de l'air dans les interstices du matériau utilisé. Les matériaux anciens (cailloux) ont de plus en plus été remplacés par des matériaux plastiques à fort indice de vides [75].

### **I-2-2-4 Traitement tertiaire**

Selon Satin et Selmi [76] l'expression «Traitement tertiaire» peut désigner plusieurs types de traitements ou différentes fonctions en vue d'atteindre un niveau de traitement d'une qualité supérieure à ce que l'on pourrait normalement atteindre d'un traitement secondaire. Le traitement tertiaire peut viser un enlèvement plus poussé pour des paramètres conventionnels comme les matières en suspension ou encore certains paramètres pour lesquels il y a peu d'élimination dans un traitement secondaire comme le phosphore et les nitrates ; mais il a l'inconvénient de produire une quantité croissante des boues, qui vont être éliminées par le traitement des boues.

Parmi les étapes qu'on peut trouver dans un traitement tertiaire :

- La déphosphoration
- La désinfection
- La dénitrification

### **I-2-2-5 Traitement des boues**

Devant la quantité croissante des boues produites, et face à la difficulté que rencontrent les traiteurs d'eau pour l'évacuation de ces boues (décharges souvent éloignées des stations d'épuration et, par conséquent, élévation du cout de transport des boues), il devient nécessaire d'améliorer les traitements de la réduction de la matière organique qui ont pour objectifs :

- La réduction de la fraction organique afin de diminuer le pouvoir fermentescible des boues et les risques de contamination (stabilisation).
- La diminution du volume total des boues afin de réduire leur coût d'évacuation (déshydratation) [76].

# *Chapitre II :* *Adsorption*

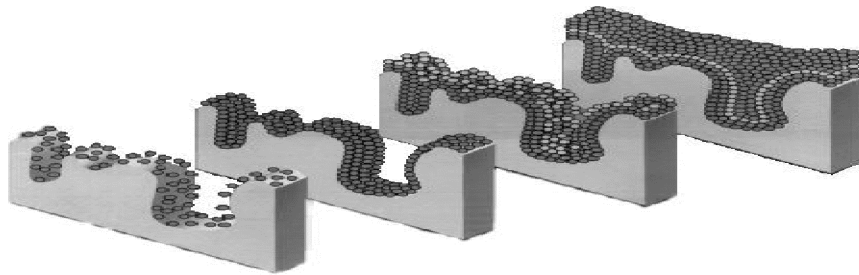
## Chapitre II : Adsorption

---

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leur surface certains polluants, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques, chimiques, pharmaceutiques et aux applications environnementales.

### II-1 Généralités sur l'adsorption

Selon Aksas [2] l'adsorption est le phénomène qui consiste en, l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il a son origine dans les forces d'attraction moléculaire de nature et d'intensité variées, qui sont responsable de la cohésion des phases condensés (liquides ou solides). La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat [24]. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante, il y aura donc adsorption.



**Figure N°04:** Représentation de l'adsorption de l'adsorbat à la surface d'un adsorbant [77]

Les procédés d'adsorption sont employés généralement dans beaucoup de domaines comme [11] :

- La décoloration des jus sucrés ;
- La séparation de composés chimiques ;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales ou végétales ;
- Le traitement des eaux ;
- La dessiccation de produits organiques industriels ;
- La teinturerie... etc.

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent organiques et à l'état de traces.

Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint. L'eau est alors considérée comme une solution diluée pour laquelle se produira une adsorption préférentielle d'un soluté par rapport aux autres solutés du mélange. Ces phénomènes d'adsorption par les solides présentent un caractère universel et sont dus à des forces d'interaction essentiellement physiques [21].

## Chapitre II : Adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

### II-2 Les types d'adsorption

#### II-2-1 La physisorption

On parle d'adsorption physique (ou physisorption) lorsque les liaisons établies entre soluté et solide impliquant de faibles énergies (de l'ordre de 2 à 10 Kcal/ mol, [21]). Ces liaisons reposent sur la présence de charge libre et entraînent peu de modifications de la structure électronique dans les molécules de l'adsorbant et de l'adsorbat, c'est le cas des interactions ioniques, des interactions dipôle-dipôle, et des forces de Van der Waals, en particulier les liaisons hydrogène. Ces interactions présentent un caractère réversible qui permet d'envisager une régénération de l'adsorbant [1].

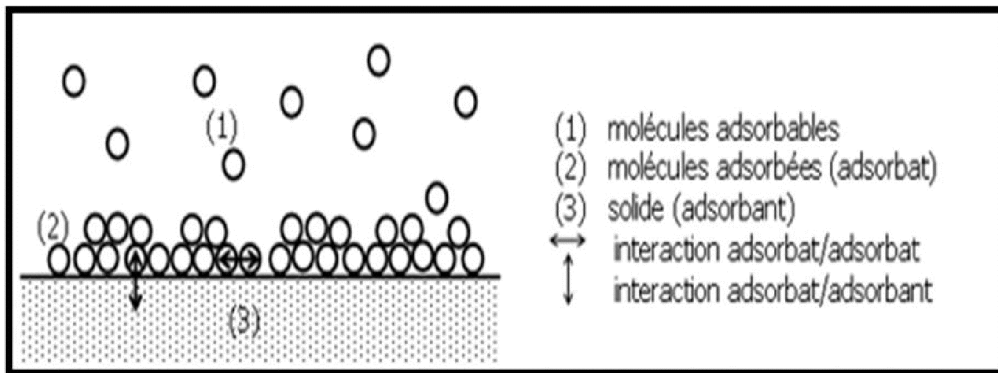


Figure N°05 : Schéma de l'adsorption physique [52]

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [60].

❖ Théorie de la couche monomoléculaire :

Cette théorie développée par Langmuir considère que la substance adsorbée (adsorbat) forme une couche monomoléculaire à la surface de l'adsorbant [53].

❖ Théorie de la couche multimoléculaire :

La théorie proposée par Langmuir et Brunauer admet le dépôt successif de plusieurs niveaux de molécules qui forment une couche multimoléculaire [53].

## Chapitre II : Adsorption

### II-2-2 La chimisorption [53]

C'est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec transfert d'électrons. Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réactions (de 40 à 100 KJ/mol), environ 10 fois supérieures à l'adsorption physique ;
- La non réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

**Tableau N° 05:** Comparaison entre l'adsorption physique et chimique [44].

|                                | <b>Adsorption Physique</b>       | <b>Adsorption Chimique</b>       |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Nature de l'interaction        | Liaison de Van der Waals         | Liaisons chimiques               |
| Enthalpies d'adsorption        | Exothermique < 20 KJ/mole        | Exothermique > 100 KJ/mol        |
| Distance d'équilibre           | 4 à 6 Å                          | < 3 Å                            |
| Nombre de couches adsorbées    | > 1                              | 1                                |
| Spécificité                    | Non-spécifique                   | Spécifique                       |
| Dépendance avec la température | Haute près du point d'ébullition | Dépend de l'énergie d'activation |

### II-3 Cinétique d'adsorption [16]

Le transfert et l'adsorption d'un soluté s'effectuent selon une succession d'étapes cinétiques. Plusieurs auteurs ont décrit les quatre phases suivantes :

1. Transfert du soluté du cœur de la phase liquide vers le film liquide lié à l'adsorbant solide. Ce transfert se fait par diffusion et/ou par convection.
2. Transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant. Cette étape est caractérisée par le coefficient de transfert de masse externe global  $k_f$  et est purement diffusionnelle.

3. Diffusion du soluté sous l'effet du gradient de concentration. Cette diffusion peut se faire :
  - soit à l'état libre, dans le liquide intraparticulaire. Le coefficient de diffusion poreuse  $D_p$  caractérise cette migration.
  - soit à l'état lié, d'un site d'adsorption à un site adjacent. Le coefficient de diffusion superficielle  $D_s$  est spécifique de cette étape.
4. Adsorption proprement dite.

Ces étapes s'effectuant en série, la plus lente impose sa loi cinétique. Pour la plupart des auteurs, les étapes 1 et 4 sont rapides. Par conséquent, c'est le transfert de masse externe et la diffusion interne (superficielle et/ou poreuse) qui régissent la cinétique d'adsorption.

Plusieurs modèles, prenant en compte préférentiellement tel ou tel coefficient, permettent de simplifier le problème du transfert du soluté dans le grain.

### II-4 Principaux types d'adsorbants

Dans la pratique, il est surprenant de constater que quatre types d'adsorbants seulement sont le plus couramment utilisés : le charbon activé (appelé aussi charbon), les tamis moléculaires zéolithiques, le gel de silice et l'alumine activée [46].

## Chapitre II : Adsorption

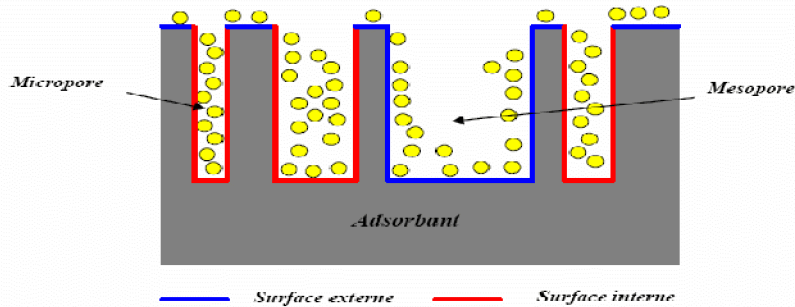
**Tableau N°06:** Les différents types d'adsorbant [64]

| Types d'adsorbants           | Caractéristiques  |   |
|------------------------------|---|---|
|                              | Origine (précurseur)  | Méthodes d'obtention et principales caractéristiques  |
| <b>Les charbons actifs</b>   | -Charbon ou matériaux végétal   | -Préparés par pyrolyse.<br>-Plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement.  |
| <b>Les zéolites</b>          | -Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2 M, n SiO_2)$ . (M est un métal ou alcalinoterreux, $n \geq 1$ ) | -Cristaux de synthèse.<br>-Plus de 100 espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique.   |
| <b>Les aluminés activées</b> | $Al_2 O_3, 0,5 H_2O$  | -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 $m^2/g$ .     |
| <b>Les gels de silice</b>    | $(SiO_2)_n, (H_2O)_x$   | -Procédés hydrothermal. (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 $m^2/g$ |
| <b>Le noir animal</b>        | Os d'animaux  | -Carbonisation en absence d'air.<br>-Surface spécifique de l'ordre de 120 $m^2/g$   |
| <b>Les argiles activées</b>  | Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes.   | -Produits naturels, utilisés surtout pour le séchage.<br>-Structure cristalline différente de celle des zéolithes.  |

## Chapitre II : Adsorption

### II-4-1 Surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique ou aire massique (en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant [60]. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure : N°03)



**Figure N°06** : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Ils sont préparés à partir de matériaux carbonés de nature minérale ou organique, carbonisés et activés.

### II-5 Le Charbon actif (CA)

En traitement des eaux, on utilise presque exclusivement le charbon activé comme adsorbant. Toutes proportions gardées, c'est un matériau économique qui permet d'éliminer une grande quantité de polluants [29].

Le charbon actif fait parti d'une gamme de substances présentant une très grande porosité et une surface spécifique importante de l'ordre de  $500$  à  $1500 \text{ m}^2$  par gramme de charbon. Ses qualités confèrent au charbon actif un grand pouvoir d'adsorption. Ce processus physico-chimique est utilisé dans les filières d'eau potable pour fixer les substances impossibles à éliminer par un traitement classique.

L'usage du charbon est ancien, il remonte à l'antiquité [82]. Ses propriétés d'adsorption ont été utilisées par les Egyptiens en 1550 avant JC, en médecine et pour le traitement des odeurs [60].

En 1773, le charbon a été utilisé pour la première fois pour la purification des gaz, puis en 1785 pour la décoloration des liquides [6]. Concernant son utilisation dans le traitement de l'eau, en 1924, le charbon actif en poudre a été utilisé pour l'élimination des goûts et odeurs et en 1960, pour éliminer le chlore [6].

## Chapitre II : Adsorption

---

Selon Fernandez Ibanez [35], un charbon activé est un matériel solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface.

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 grains.

**Tableau N°07:** Principales caractéristiques du charbon activé [29]

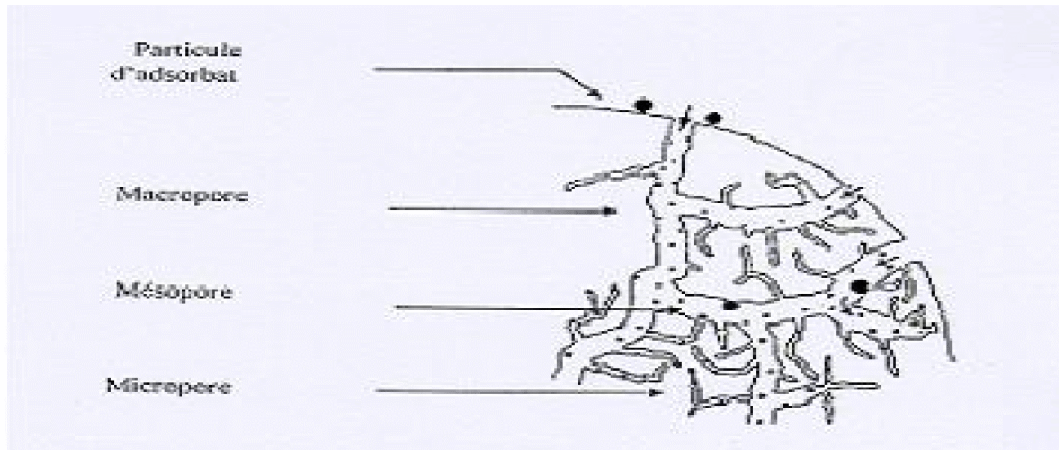
| Caractéristique      | Description   |
|----------------------|---|
| Diamètre effectif    | Poudre : 8-9 $\mu\text{m}$ ; granules : 0,55 - 1,05 mm. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue. |
| Surface d'adsorption | De 850 à 1500 $\text{m}^2/\text{g}$ . Plus cette surface est grande, plus le charbon activé est efficace.   |
| Nombre d'iode        | De 700 à 1100 $\text{mg}/\text{g}$ . Associé à la capacité du charbon activé d'adsorber les impuretés de faible masse moléculaire.                        |
| Nombre de mélasse    | Associé à la capacité du charbon activé d'adsorber les impuretés de masse moléculaires élevée.  |
| Densité brute        | Évaluation du volume de charbon activé utilisé.   |

### II-5-1 Structure du charbon actif

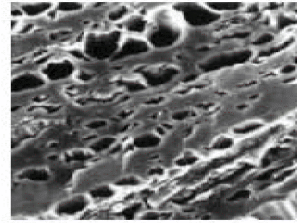
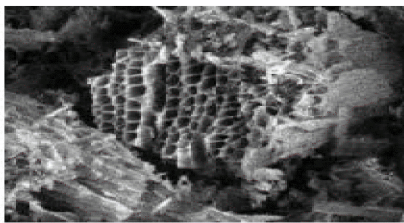
La texture du charbon actif est voisine de celle du graphite. Elle se présente sous la forme d'un empilement de couches planes d'atomes de carbone ordonnées en hexagones réguliers. Cette structure définit des pores à l'intérieur de la particule de charbon [24].

L'IUPAC (International union of pure and applied chemistry) distingue différents types de pores selon leur taille [1]:

1. Micropores, pour des diamètres inférieurs à 2nm. Dans cette catégorie on distingue :
  - Ultramicropores, pour des diamètres inférieurs à 0,7 nm ;
  - Supermicropores, pour des diamètres compris entre 0,7 et 2 nm ;
2. Mésopores, pour des diamètres compris entre 2 à 50 nm ;
3. Macropores, pour des diamètres supérieurs à 50 nm.



**Figure N°07 :** Schématisation de la structure du charbon actif [24]



**Figure N°08 :** Clichés de microscopie électronique à balayage de la structure d'un Charbon actif [77]

### II-5-2 Fabrication du charbon actif

Les charbons actifs sont formés à partir d'un certain nombre de matériaux comme le bois, le charbon, la noix de coco, les grignons d'olives, la tourbe, la lignite, la coke, la lignine, le roseau, les résidus du pétrole... etc.

Le charbon activé utilisé dans le traitement des eaux est surtout produit à partir du charbon, du coke ou du lignite [29].

La fabrication du charbon activé implique deux étapes : la carbonisation et l'activation.

#### II-5-2-1 La carbonisation

Dans un premier temps, le matériau de base subit une carbonisation entre 400 et 1200°C sous un balayage de gaz inerte (azote ou argon) pendant une à huit heures. La carbonisation provoque une décomposition thermique du matériau précurseur, les espèces non carbonées volatiles sont éliminées et un matériau carbonisé présentant une structure poreuse rudimentaire est obtenue. Sa surface spécifique est de l'ordre de 1 à 10 m<sup>2</sup>/g. Ce matériau subit alors une étape d'activation qui lui confère une porosité finale beaucoup plus importante, de l'ordre de 1 000 à 1 200 m<sup>2</sup>/g [1].

### II-5-2-2 L'activation

Ce processus a pour but d'augmenter le volume de la structure poreuse du matériau carbonisé et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés lors de la carbonisation.

Il existe deux grands procédés de base permettant d'activer le charbon, appelés activation chimique et activation physique.

#### II-5-2-2-1 L'activation physique

Est plus utilisée mais nécessite des températures plus élevées. En effet, ce traitement est généralement mis en œuvre entre 800 et 1100 °C en présence d'un gaz oxydant. Ce gaz oxydant (vapeur d'eau, dioxyde de carbone, air) attaque les groupements fonctionnels les moins stables, ce qui permet de développer une porosité interne [1].

#### II-5-2-2-2 L'activation chimique

Ce procédé est plutôt utilisé pour les charbons dont le matériau précurseur est le bois. Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue sous gaz inerte mais à des températures relativement faibles (entre 400°C et 600°C) [13], cela s'effectue après imprégnation du matériau brut par un agent activant.

Le résultat de ce traitement est une dégradation de la cellulose et une déshydratation du matériau, créant ainsi la structure poreuse. La distribution poreuse du produit final dépend largement du degré d'imprégnation du matériau brut. L'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique sont des agents d'activations couramment utilisés [1].

### II-5-3 Les différentes formes de charbon actif

Il existe plusieurs types de charbon actif, les plus utilisés sont :

#### II-5-3-1 Le charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec les diamètres allant de 0.8mm à 5mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [84].



Figure N°09 : Charbon actif extrudé

## Chapitre II : Adsorption

---

### II-5-3-2 Le charbon actif en poudre (CAP)

Les charbons actifs présentent une granulométrie inférieure à 100 $\mu$ m avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 $\mu$ m. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [84].



**Figure N°10 :** Charbon actif en poudre (CAP).

**Tableau N°08:** Avantages et inconvénients du charbon en poudre [72]

| Avantages   | Inconvénients   |
|---|---|
| Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé.                                   | le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.                                       |
| Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires. | Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre. |
| L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.  | la détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg.L <sup>-1</sup>        |

### II-5-3-3 Le charbon actif en grain (CAG)

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille de la particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [85].



**Figure N°11 :** Charbon actif en grain (CAG)

## Chapitre II : Adsorption

**Tableau N°09:** Propriétés de quelques charbons activés vendus sur le marché [29]

| Propriétés<br>Physiques                                   | Granules         |                  | Poudre        |
|---|------------------|------------------|---------------|
|   | Nuchar<br>WV - W | Nuchar<br>WV - G | Aqua<br>(PAC) |
| Surface d'adsorption<br>spécifique (m <sup>2</sup> /g)    | 900              | 1100             | -             |
| Diamètre effectif<br>(mm)                                 | 0,85 - 1,05      | 0,55 - 0,75      | -             |
| Coefficient<br>d'uniformité                               | 1,8 (max)        | 1,8 (max)        | -             |
| Masse volumique<br>(kg/m <sup>3</sup> )                   | 560 - 595        | 433 - 465        | 577 ± 64      |
| Masse volumique des<br>particules<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 1,45 - 1,53      | 1,30 - 1,40      | 1,40 - 1,50   |

### II-5-4 Utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux

Le charbon actif est utilisé dans une très large variété de procédés ou traitements comme l'élaboration de produits alimentaires, l'élaboration de produits pharmaceutiques, dans le domaine de la chimie, pour la purification des gaz et de l'air. Parmi les domaines d'application les plus importants, le traitement des eaux potables, résiduaires et industrielles, qu'il s'agisse d'éliminer les odeurs et les goûts désagréables ainsi que les micropolluants.

Des résultats remarquables ont été enregistrés dans le traitement des eaux résiduaires usées domestiques et industrielles, avec du charbon actif qui s'effectue en général après la purification chimique ou biologique. Les eaux résiduaires industrielles sont traitées au charbon actif granulé, particulièrement lorsqu'il s'agit d'éliminer des composés organiques.

Pour la purification de l'eau potable, le charbon actif est utilisé en association avec d'autres procédés. Dans un premier temps, le charbon est injecté avant ou en même temps que les flocculants; dans ce cas les particules de charbon forment des centres qui stimulent et améliorent la floculation [18].

### II-6 Facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs paramètres influents sur l'adsorption, les plus importants sont : la nature de l'adsorbant et de l'adsorbé et les conditions opératoires.

#### II-6-1 Facteurs caractérisant l'adsorbé

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction [22] :

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

#### II-6-2 Facteurs caractérisant l'adsorbant

##### II-6-2-1 La surface spécifique

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé [22].

##### II-6-2-2 La surface chimique

L'existence d'une grande variété de groupements fonctionnels de surface fait que l'activité des charbons va dépendre essentiellement de leur origine et de type d'activation. Ces groupements fonctionnels de surface définissent le caractère hydrophile et le potentiel électrocinétique du charbon actif. Ils permettent la fixation des molécules polaires [11].

##### II-6-2-3 La distribution de la taille des pores

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux. L'activation chimique peut augmenter la distribution des pores ainsi que la surface spécifique de l'adsorbant en utilisant différents activateurs chimiques [11].

#### II-6-3 Conditions opératoires

##### II-6-3-1 La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures [77].

### II-6-3-2 Le pH

L'adsorption est maximum au point isoélectrique car les liaisons avec l'eau sont minimum. De même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre [13].

### II-7 Les isothermes d'adsorption

L'examen d'un grand nombre des résultats publiés par différents chercheurs a permis, en 1940 à BRUNAUER, EMMET et TELLER de proposer cinq types d'isothermes [21].

#### II-7-1 Classification des isothermes d'adsorption

##### ➤ Isotherme de type I

Est une caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus loin. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents [60].

##### ➤ Isotherme de type II

C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores, (diamètre supérieur à 500 Å environ). Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, la poly-couche pouvant alors se produire au fur et à mesure que la pression relative augmente, le nombre de couches pouvant être très important [21].

##### ➤ Isotherme de type III

Met en évidence une formation de multicouches dès les faibles concentrations. Ce type de comportement traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées à l'interaction entre les molécules et le solide [52].

##### ➤ Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly-couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Quand on augmente la pression, des couches poly-moléculaires se forment ; il arrive un moment où il y a suffisamment d'épaisseur sur les lèvres du pore pour que celles-ci se réunissent, et forment alors le ménisque de séparation des phases liquide et gazeuse, nécessaires, à une plus facile condensation du gaz dans les pores.

## Chapitre II : Adsorption

Quand on diminue la pression, il faut alors à la même température des cendre plus bas, que la pression à laquelle s'était produite la condensation par suite de l'existence du ménisque, d'où l'hystérésis observé [26].

### ➤ 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, c'est-à-dire que la poly-couche démarre, bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV, nous verrons par la suite que la forme des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores. [26]

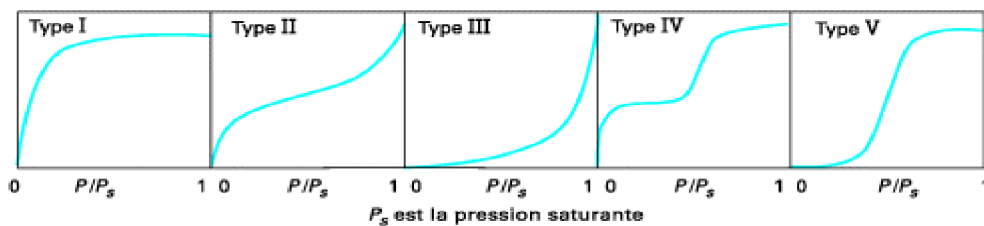


Figure N°12 : Classification des isothermes d'adsorption [79]

### II-7-2 Modèles d'isothermes [29]

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées par unité de masse de charbon activé et la concentration d'impuretés en solution. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. On peut calculer la quantité d'impuretés adsorbées à l'aide de l'équation suivante :

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

Où  $C_0$  = concentration initiale d'impureté (mg/L)

$C$  = concentration finale d'impureté (mg/L)

$B$  = volume de solution (L)

$J$  = masse d'impuretés adsorbées (mg)

Les trois isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

#### II-7-2-1 Isotherme d'adsorption de Langmuir

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

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

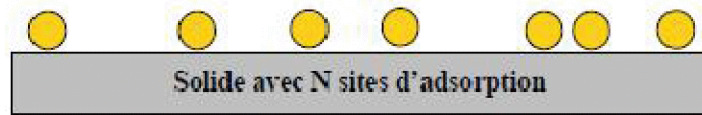


Figure N°13: Modèle d'adsorption en monocouche [77]

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

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

$$\frac{J}{m} = \frac{abc}{1+aC} \quad (\text{II.2})$$

Où (a) et (b) sont des constants.

Si on inverse l'équation II.2, on obtient

$$\frac{1}{\left(\frac{J}{m}\right)} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abc} \quad (\text{II.3})$$

On constate que l'équation II.3 est celle d'une droite (ordonné ;  $1/ (J/m)$  ; abscisse :  $1/C$ ).

### II-7-2-2 Isotherme d'adsorption de Freundlich

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

$$\frac{J}{m} = KC^{1/n} \quad (\text{II.4})$$

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

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

$$\log \frac{J}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (\text{II.5})$$

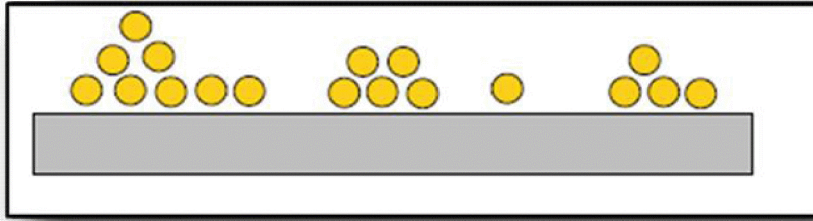
Cette dernière équation est celle d'une droite (ordonnée :  $\log (J/m)$  ; abscisse :  $\log C$ ).

On obtient donc une droite sur papier logarithmique.

### II-7-2-3 Isotherme d'adsorption de Brunauer- Emmet- Teller (BET)

L'isotherme de Brunauer- Emmett- Teller (BET), proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous.

- a) Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.



2133

**Figure N°14:** Modèle d'adsorption en multicouches [77]

- b) Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- c) Chaque site est indépendant des sites voisins.
- d) L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

$$\frac{J}{m} = \frac{A C J_0}{(C_s - c) \left[ 1 + (A-1) \frac{c}{C_s} \right]} \quad (\text{II.6})$$

Où  $J_0$  = masse d'impuretés adsorbées par la première couche, par unité de masse de charbon activé.

$C_s$  = concentration de saturation.

$A$  = constante déterminée empiriquement.

### II-8 Etat de l'art

Plusieurs travaux ont été réalisés dans le domaine d'adsorption, les plus récents sont exposés ci-après.

- Sekirifa et Hadj-Mahammed [78] ont fait une étude comparative de la capacité absorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial ; les paramètres pris en considération sont : la DBO (Demande biologique en oxygène), la DCO (Demande chimique en oxygène) et l'adsorption du phénol en milieu aqueux dans des échantillons d'eau usée.

Les noyaux de dattes broyés sont carbonisés entre 600 et 900 °C et traité chimiquement avec de l'acide nitrique.

L'étude a montré que la capacité d'adsorption maximale sur le charbon actif à base de noyaux était de 51,546 mg/g et 112,359 mg/g respectivement pour la DBO et le phénol.

Le charbon commercial a été utilisé pour l'adsorption des matières organiques (DCO), et la quantité de fixation maximale et de 50mg/g.

Il ressort de cette étude que ces charbons actifs sont des bons adsorbants, ce qui incite à tester d'autres éléments chimiques.

- Ziati et al [88] ont étudié la possibilité de fabriquer un charbon actif en utilisant comme matière première les noyaux de dattes. Dans cette étude ces noyaux déjà broyés, sont d'abord activés par l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) puis séchés à l'étuve à 105°C pendant 24h afin de parvenir à une carbonisation et enfin obtenir un charbon actif.

## Chapitre II : Adsorption

---

Les résultats de la caractérisation de ce support fabriqué (taux de cendre, pH, surface spécifique, taux d'humidité, la porosité...etc.) ont permis de constater que ce charbon a la capacité de retenir des composés organiques ou minéraux comme tous les autres charbons fabriqués à base de différentes matières premières.

- L'étude effectuée par Ghodbane et al [41] est basée sur l'utilisation des écorces d'eucalyptus, comme matériau sorbant pour l'élimination de cuivre et de cadmium. Ils ont réalisé la sorption de ces deux ions métalliques par les écorces d'eucalyptus dans un réacteur fermé suivie par une agitation parfaite. Les équilibres isothermes de sorption de cuivre ont été modélisé par les équations de Langmuir et de Freundlich, et les auteurs ont montré que ces isothermes ont une allure de type L. Ce résultat signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption. Aussi l'application de ce type L a permis de calculer la capacité maximale de sorption des écorces d'eucalyptus vis-à-vis des ions métalliques testés.
- Zeroual et al [87] ont étudié la caractérisation de charbon actif fabriqué à base de noyaux de dattes, ils ont préparé des charbons actifs par activation de noyaux de dattes à différentes températures, suivie d'une caractérisation nécessaire des charbons actifs (l'analyse élémentaire, détermination du taux de cendre, détermination de teneur en humidité, mesure de pH, détermination de la répartition granulométrique, dosage des fonctions de surface, mesure du potentiel zêta, étude de la structure par microscopie électronique), après plusieurs essais de températures de pyrolyse (200 à 700°C). Ils ont montré que les meilleurs rendements sont de 30% en pois à 600°C pendant 1h de pyrolyse, ce qui a confirmé son accord avec les rendements de matériaux végétaux cités dans la littérature.
- Ghali [40] à étudié l'adsorption du cadmium  $Cd^{2+}$  contenu dans les eaux, elle a utilisé comme adsorbant les noyaux d'olives naturels. Les essais d'adsorption du  $Cd^{2+}$  ont été effectué en mode statique, l'isotherme d'adsorption obtenu est de type I, et cette isotherme montre des capacités d'adsorption assez importantes. L'auteur a montré aussi que le temps de contact vari en fonction de la concentration en  $Cd^{+2}$  de la solution et que se temps est d'autant plus long que la concentration est forte.  
Afin d'augmenter les rendements d'adsorption des noyaux d'olives, Ghali a appliqué une carbonisation pour ces derniers dans différentes conditions opératoires et les isothermes d'adsorption sur les carbonisas sont de type I, ces isothermes montrent des capacités d'adsorption plus élevées que dans le cas de l'adsorption sur les noyaux d'olives naturels. Les rendements d'adsorption sont plus importants dans ce cas est atteignent les 99,18%.
- L'étude d'Al Mardini [3] sur les phénomènes d'adsorption du Bromacil (herbicide du groupe des Uraciles) sur un charbon actif en poudre montre que les isothermes d'adsorption présentent des allures particulières qui peuvent être interprétées par la présence de plusieurs fractions (fictives). Il a confirmé que la connaissance des différentes valeurs des paramètres des isothermes d'équilibre, notamment sur les deux gammes de concentration, ainsi que la connaissance des paramètres cinétiques divers, devraient permettre de prédire le

## Chapitre II : Adsorption

---

fonctionnement d'un système mettant en œuvre des faibles ou fortes doses de CAP (charbon actif en poudre) en amont d'une membrane et de travailler sur le Bromacil avec un autre type de charbon, ou avec un autre micropolluant sur le même charbon.

- Gueye [42] a étudié la synthèse et la caractérisation de charbon actif pour le traitement des eaux usées d'une tannerie, en utilisant des différentes biomasses (coque d'arachide, noix de coco et bois d'eucalyptus). Il a montré par les essais d'adsorptions effectuées que les charbons actifs en poudre préparés à partir d'arachide et du bois d'eucalyptus sont des excellents adsorbants pour le bleu de méthylène. Au-delà de 40 minutes, l'auteur a observé un taux d'élimination de 90% et il a mis en évidence un traitement qui élimine le chrome contenu dans des effluents de tannerie.

les résultats de cette adsorption montrent que la quantité de chrome éliminée n'est pas significatives et il a justifié son travail par la présence d'autres polluants à part le chrome dans ces eaux de tannerie et il a pris une autre solution contenant que du chrome et quelques traces de nitrites et les résultats obtenus sont plus importants avec un taux d'élimination atteignant 33%.

- Djilani et al [32] ont étudié l'adsorption des composés organiques volatils (COV) chlorés par l'alumine et le charbon actif. Leur travail consiste à identifier les différents polluants, puis à déterminer leurs concentrations initiales. Les essais d'adsorption des hydrocarbures chlorés ont été réalisés en faisant varier la masse des deux adsorbants.

Ils ont montré que l'isotherme est de type I et IV et leur modélisation explique une bonne concordance avec le modèle de Freundlich. En effet, les coefficients de corrélation trouvés sont meilleurs dans le cas de l'alumine activée pour 1,2-dichloroéthane et pour le 1,1,2,2-tétrachloroéthane dans le cas du charbon actif, contrairement à celui de Langmuir avec lequel tous les cas ne concordent pas.

- Mimanne et al [63] ont étudié l'adsorption du plomb (Pb) et du Cadmium (Cd) en solution aqueuse sur deux types d'adsorbants, l'un est le charbon actif commercial en poudre et l'autre à base d'argile. Cette dernière a subi une activation alcaline, elle est transformée par traitement avec de la soude en argile homoionique sodique (montmorillonite sodée).

Après optimisation des différents paramètres, ces chercheurs ont conclu d'une part que la rétention est prévisible à partir des isothermes d'adsorption en accord avec le modèle de Freundlich et d'autre part que les adsorbants choisis présentent des sélectivités préférentielles vis-à-vis des ions  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ; aussi le charbon actif est un très bon adsorbant pour l'ion  $Pb^{2+}$  et la montmorillonite sodée est un excellent adsorbant pour l'ion  $Cd^{2+}$ . Ils attribuent ce dernier fait aux affinités des intervenants du système adsorbant-adsorbé.

- Larkeb et al [57] ont comparé l'élimination du zinc par adsorption sur deux types d'adsorbants, le premier était la goethite, le deuxième était une bentonite riche en montmorillonite.

Différents paramètres sont étudiés afin de comparer l'élimination du zinc sur chaque adsorbant. Le temps d'équilibre, un des paramètres étudiés, est atteint au bout de 20 minutes d'agitation pour la bentonite et de 30 minutes pour la goethite.

## Chapitre II : Adsorption

---

Ils ont constaté que le rendement d'élimination du zinc augmente avec l'accroissement de la dose introduite de l'adsorbant, il atteint (98,24%) et (74,2%) respectivement pour la bentonite et la goethite. D'autres essais ont montré que les rendements diminuent progressivement avec l'augmentation de la teneur initiale en zinc aussi bien pour la bentonite que pour la goethite. Concernant le pH, les meilleurs rendements d'adsorption ont été obtenus dans les milieux basiques. Enfin, Larkeb et al ont conclut grâce aux variations des paramètres pris en considération que la bentonite est plus efficace que la goethite vis à vis de l'élimination du zinc.

***Chapitre III :***  
***Les matières***  
***premières naturelles***  
***utilisées pour la***  
***fabrication du***  
***charbon***

## Chapitre III : Les matières premières naturelles utilisées pour la fabrication du charbon

---

A l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés provenant d'une vaste sorte de matériaux de différentes origines végétales [35]. L'usage du roseau et du grignon d'olives dans la fabrication de charbon constitue une percée intéressante à plusieurs points de vue. Il s'inscrit dans une démarche de développement durable et il présente l'avantage d'utiliser une matière première renouvelable.

### III-1 Le Roseau

#### III-1-1 Généralités sur le roseau

Le roseau commun est probablement la plante vasculaire la plus répandue dans le monde. On la trouve sur tous les continents (sauf en Antarctique) et dans presque tous les biomes, à l'exception de la toundra arctique et des forêts équatoriales pluvieuses. C'est une plante qui affectionne particulièrement les milieux humides non boisés, mais elle peut aussi croître sur le sol sec. On la trouve surtout dans les marais ou les canaux de drainage où le niveau d'eau ne dépasse guère un à deux mètres au-dessus de la surface du sol [58].

#### III-1-2 Définition du roseau

*Phragmites australis* (poacées ou graminées), grande à très grande herbe (1 - 3,5 mètres de haut) vivace à tige souple persistante en hiver, feuilles planes, assez larges (1,5 - 3,5 cm), un peu glauques (gris vert à bleu vert), tombant à l'automne. En mois d'août à septembre apparaissent les grandes inflorescences très ramifiées, constituées de nombreux épillets de couleur violacée. Souvent en grandes populations monospécifiques [28].

#### III-1-3 Classification du roseau

Les roseaux appartiennent aux genres *Arundo* et *Phragmites* de la famille des graminées. Le roseau géant a pour nom latin *Arundo donax* et le roseau commun *Phragmites australis* ou *P. communis*, ou encore *A. phragmites* [28].

##### III-1-3-1 Le roseau commun (*Phragmites australis*)

Le roseau commun (*Phragmites australis*) est une plante vasculaire de la famille des graminées (Poaceae). Cette plante vivace peut atteindre une grande taille (parfois jusqu'à 6 mètres) et former des colonies monospécifiques particulièrement denses pouvant contenir jusqu'à 325 tiges par mètre carré [58].

## Chapitre III : Les matières premières naturelles utilisées pour la fabrication du charbon

---

### III-1-3-2 Le roseau géant (*Arundo donax*)

Cette graminée géante, à feuillage persistant, porte de longues feuilles arquées et des tiges terminées en épis plumeux en été. Originaire du bassin méditerranéen, il est cultivé aujourd'hui partout dans le monde. Il ressemble à la canne à sucre et atteint plus de 5,50 m de haut. Il pousse en touffes denses à grandes feuilles linéaires. Par ailleurs, comme il pousse rapidement et produit de grandes masses de rhizomes, il représente aussi une source rapidement renouvelable de cellulose et de pâte à papier. Les tiges du roseau géant constituent aussi un matériau de base pour le clayonnage [56].



**Figure N°15** : Le roseau géant (*Arundo donax*)

**Figure N°16** : Le roseau commun (*Phragmites australis*) [58]

### III-1-4 L'habitat du roseau [28]

- Dans les marais inondés ou non inondés ;
- toutes sortes de lieux humides ;
- ils supportent des eaux saumâtres dans les estuaires ;
- bordures des fossés, des routes et des champs

### III-1-5 La composition des fibres de roseau

Les composants majoritaires des fibres de roseau sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine, il ya d'autre produits minoritaires comme les extractibles par les solvants organiques, les protéines, l'amidon et d'autre produits inorganiques. La composition chimique de ces fibres dépend de la source, mais d'une façon générale on peut dire qu'on a à peu près toujours, une partie majoritaire qui correspond à la cellulose voir le tableau ci-dessous.

## Chapitre III : Les matières premières naturelles utilisées pour la fabrication du charbon

---

**Tableau N°10 :** Composition chimique de fibres de roseaux [69]

| Type de fibres    | Lignine (%) | Cellulose (%) | Hémicelluloses (Pentoses) (%) | Cendres (%) | Silice (%) |
|-------------------|-------------|---------------|-------------------------------|-------------|------------|
| Fibres de roseaux | 44.75       | 22.8          | 20(20.0)                      | 3           | 2          |

### III-1-5-1 Quelques caractéristiques techniques de roseau

On présente dans le tableau ci-dessous les caractéristiques techniques du roseau [38] :

**Tableau N°11:** Les caractéristiques techniques du roseau

| Caractéristiques techniques du roseau | Isolation en panneau |
|---------------------------------------|----------------------|
| Densité                               | 200 à 400 kg/m       |
| Conductivité thermique                | 0,056 W/m.k          |
| Perméabilité à la vapeur d'eau $\mu$  | 2                    |
| Resistance au feu                     | -                    |
| Affaiblissement acoustique $R_w$      | -                    |
| Energie grise                         | -                    |

### III-1-6 L'utilisation du roseau en construction [38]

#### ✓ L'isolation thermique

Les panneaux de roseaux sont liés avec du fil de fer galvanisé et peuvent s'utiliser sur du torchis, de la pierre et de la brique. La structure des panneaux peut servir de support pour enduit terre ou enduits chaux, extérieur ou intérieur.

#### ✓ La couverture des chaumières

Le roseau est également utilisé comme couverture des toitures de chaumières. Les méthodes de mise en œuvre diffèrent selon les régions.

#### ✓ La préfabrication de cloison

Le roseau est également utilisé sous forme d'éléments préfabriqués avec montants intégrés qui permettent la construction de cloisons intérieures.

## Chapitre III : Les matières premières naturelles utilisées pour la fabrication du charbon

---

### III-1-7 Le rôle de roseau dans l'épuration des eaux usées (la phyto épuration)

Le roseau épurateur ou le phragmicompostage est la seule solution vraiment écologique et en plus financièrement supportable pour le traitement futur des boues de STEP [36]. Le lagunage et les filtres plantés de macrophytes (plantes aquatiques supérieures, dont les roseaux font partie) constituent les systèmes dits «extensifs», issus de l'observation des zones humides naturelles, reproduisant les processus épuratoires des écosystèmes naturels. Ils offrent une alternative écologique, économique, durable et esthétique, pour l'épuration des eaux usées domestiques [33], ces plantes disposent d'un système racinaire très dense qui améliore l'oxygénation des filtres, une condition sine qua non au développement des micro-organismes adéquats. Poursuivant leur croissance même en hiver, les rhizomes assurent le fonctionnement permanent de la station d'épuration (filtration) [64], les déchets végétaux et les particules organiques sont retenus à l'intérieur du filtre, où les micro-organismes (bactéries spécifiques) les transforment en matières directement assimilables par le roseau [83].

Les oscillations des roseaux, sous l'action des vents, entraînent un mouvement des tiges et racines dans la masse des boues et au sein du massif. Ainsi, les boues ne risquent pas de colmater les lits filtrants [65].

#### III-1-7-1 Le Principe de la phyto épuration

La rhizofiltration permet la dépollution et la restauration des eaux de surface et souterraines. Les contaminants sont absorbés ou adsorbés par les racines des plantes (roseaux) en milieu humide [69], les bactéries aérobies transforment les matières organiques en matières minérales assimilables par les plantes. En retour, les plantes aquatiques fournissent de l'oxygène par leurs racines aux bactéries. Ces systèmes d'épuration naturelle fonctionnent très bien y compris sur des terrains peu perméables [33].

#### III-1-7-2 Les types de filtrations plantées de roseaux

Une installation comporte des filtres verticaux puis des filtres horizontaux, selon le mode d'écoulement des eaux :

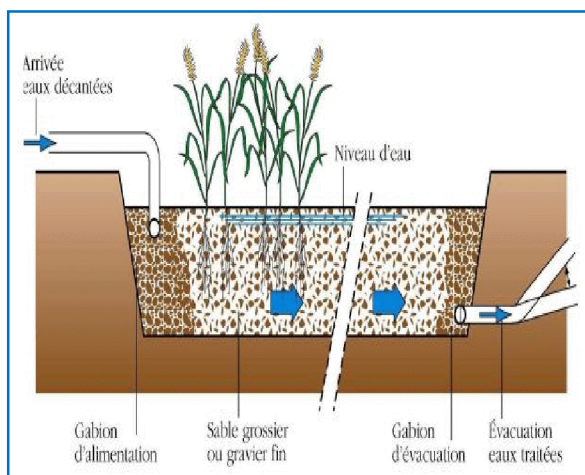
##### III-1-7-2-1 Les filtres à écoulement horizontal

Dans les filtres à écoulement horizontal, l'eau remplit le volume du bassin, 5 à 10 cm en dessous de la surface des granulats. Les eaux ressortent, par un trop plein à l'extrémité opposée du filtre. On y trouve des bactéries anaérobies qui nitrifient et dénitrifient les composants azotés. Contrairement au filtres verticaux plantés uniquement de roseaux, les filtres horizontaux sont plantés d'une grande diversité d'espèces végétales qui pour certaines, produisent des bactéries par les racines, éliminant une autre partie des bactéries pathogènes. Ce système est plus sensible au froid [33].

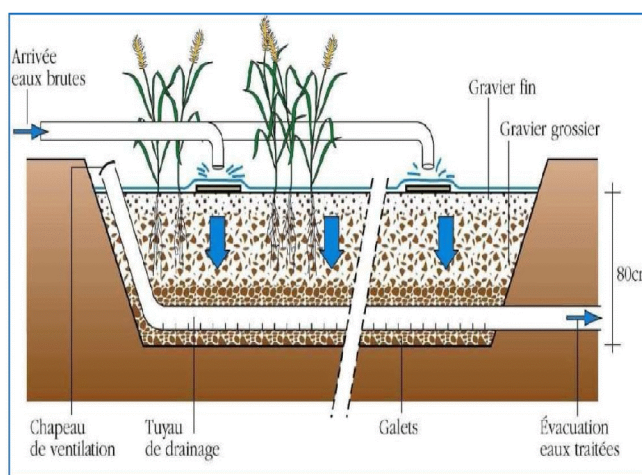
## Chapitre III : Les matières premières naturelles utilisées pour la fabrication du charbon

### III-1-7-2-2 Les filtres à écoulement vertical

Dans les filtres à écoulement vertical, l'eau s'étend sur toute la surface du bassin, s'y infiltre et ressort par le fond. Plusieurs bassins sont placés en parallèle afin de créer une alternance de phase d'activité et de repos pendant laquelle la matière organique sera digérée. Ces filtres verticaux fonctionnent en aérobiose, ils retiennent les matières en suspension (MES), dégradent la matière organique et réduisent la quantité de bactéries pathogènes. Ce système s'adapte aux climats rigoureux [33].



**Figure N° 17 :** Filtre planté de roseau à écoulement horizontal [33]



**Figure N° 18 :** Filtre planté de roseau à écoulement vertical [33]

### III-2 Les grignons d'olives

Les grignons d'olives sont disponibles en quantités importantes dans de nombreux pays méditerranéens.

Aujourd'hui le recyclage des déchets mis en décharge et l'économie d'énergie sont des champs de recherche très importants [30]. Ajouté à cela, l'utilisation des grignons par leur valorisation en produisant du charbon.

#### III-2-1 Généralités sur le grignon d'olives

L'olive et le fruit de l'olivier [11]. L'olivier appartient à la famille des oléacées, c'est une plante sempervirente d'une grande longévité (il peut vivre des centaines d'années) [84].

L'extraction de l'huile d'olive génère des quantités importantes de sous-produits dont les grignons d'olives [50], ces sous produits sont riches en cellulose brute et en lignine. Ils peuvent servir pour l'extraction de certains éléments tels les furannes ou être utilisés comme combustible [25]. Ces déchets sont couramment abandonnés autour des huileries et représentent des sources importantes de nuisances. Cette situation conduit à des pollutions qui peuvent avoir des impacts négatifs sur la santé humaine et l'environnement [25].

## Chapitre III : Les matières premières naturelles utilisées pour la fabrication du charbon

---

Par définition, Le grignon d'olives représente environ 25 % des olives traitées. Il est composé de la coque du noyau réduit en morceaux, de la peau et de la pulpe broyée de l'olive; il contient encore une certaine quantité de matières grasses et une importante quantité d'eau, variable selon la variété des olives et surtout du procédé d'extraction utilisé [62].



**Figure N°19 : Les olives et les grignons d'olives**

Parmi les différents types de grignon d'olives on peut citer le grignon brut, le grignon épuisé et le grignon partiellement dénoyauté.

### III-2-2 Différents types de grignon d'olives

- **Le grignon brut** : c'est le résidu de la première extraction de l'huile par pression des olives entières.
- **Le grignon épuisé** : c'est le résidu obtenu après déshuilage de grignon brut par un solvant, généralement l'hexane [11].
- **Le grignon partiellement dénoyauté** : résulte de la séparation partielle du noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation [11].
  - Il est dit « gras » si son huile n'est pas extraite par solvant.
  - Il est dit « dégraissé » ou épuisé si son huile est extraite par solvant.

### III-2-3 Composition chimique du grignon d'olives

Le tableau N°12 montre la composition chimique des grignons obtenus lors de l'élaboration de l'huile d'olives avec différents procédés et provenant d'origines variées. Contrairement aux autres tourteaux oléagineux, les grignons d'olives bruts sont pauvres en matières azotées et riches en cellulose brute. Ils restent relativement riches en matières grasses (huile d'olive). Le dénoyautage partiel réduit les teneurs en cellulose brute par l'élimination partielle des noyaux d'olives [54].

## Chapitre III : Les matières premières naturelles utilisées pour la fabrication du charbon

**Tableau N°12** : Composition chimique indicative des différents types de grignons

| Type                               | Matière sèche | % de la Matière sèche |                         |                 |                  |
|------------------------------------|---------------|-----------------------|-------------------------|-----------------|------------------|
|                                    |               | Matières minérales    | Matière Azotées totales | Cellulose Brute | Matières grasses |
| Grignon brut                       | 75-80         | 3-5                   | 5-10                    | 35-50           | 8-15             |
| Gr. Gras partiellement dénoyauté   | 80-95         | 6-7                   | 9-12                    | 20-30           | 15-30            |
| Grignon épuisé                     | 85-90         | 7-10                  | 8-10                    | 35-40           | 4-6              |
| Gr. Epuisé Partiellement dénoyauté | 85-90         | 6-8                   | 9-14                    | 15-35           | 4-6              |
| Pulpe grasse                       | 35-40         | 5-8                   | 9-13                    | 16-25           | 26-33            |

### III-2-4 Différentes filières de valorisation des grignons d'olives [27]

Dans le domaine agricole, les grignons d'olives peuvent être employés comme fertilisant, après avoir subi une prédécomposition ou un compostage pour faciliter sa dégradation et éliminer ses effets phytotoxiques. Par ailleurs, l'analyse de la composition de cendres issus de la combustion des grignons d'olives permet de les utiliser comme un fertilisant.

Les grignons épuisés constituent, entre autre une matière première pour la production du furfural. En effet, les débris de coques sont assez riches en pentosanes (hydrates de carbone complexes) qui, par hydrolyse, engendrent des pentoses et après dessiccation du furfural. La même réaction produit du méthanol et de l'acide acétique.

Mieux encore, ce sous-produit de l'industrie oléicole peut être utilisé en tant qu'aliment pour bétail. Les grignons épuisés tamisés (sans noyaux), sont de conservation facile et ont une meilleure valeur alimentaire. Ils constituent des réserves alimentaires disponibles pendant les périodes de disette.

La biosorption des métaux lourds et de phénol par les grignons d'olives est une technologie alternative dans le traitement des eaux usées et de la margine. Cette technique remplace les méthodes conventionnelles qui sont très chères et peu efficaces.

# *Partie expérimentale*

***Chapitre IV :***  
***Matériels et Méthodes***

## Chapitre IV : Matériels et méthodes

---

L'étude expérimentale de ce travail a été réalisée au laboratoire de traitement des eaux du département d'agronomie à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou.

Dans ce chapitre, on a décrit le matériel et matériaux utilisés, ainsi que les méthodes suivies lors des procédés expérimentaux.

### IV-1 Matériaux utilisés

Au cours de notre travail on a utilisé deux sous produits naturels d'origine végétal, le roseau commun (RC) provenant de la région Tifrit at elhadj et le grignon d'olives (GO) provenant de la région d'Ouadhia, Tizi-ouzou comme adsorbants pour la rétention de deux produits différents : l'acide acétique et le méthanol, puis on a procédé à la comparaison des résultats d'adsorption de ces derniers aux résultats d'adsorption sur charbon actif commercial.

#### IV-1-1 Fabrication du charbon actif à partir du grignon d'olives et du roseau commun

Les charbons actifs ont été préparés selon le protocole expérimental mis au point par Badie S Girgis [12].

**IV-1-1-1 Charbon actif à base du grignon d'olives :** les grignons d'olives sont lavés plusieurs fois avec de l'eau jusqu'à obtention d'une eau claire puis laisser sécher à l'air libre.

- Une fois les grignons d'olives sont séchées, on a effectué un broyage jusqu'à l'obtention d'une poudre, le broyat retenu est conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement.
- Les échantillons sont traités chimiquement avec l'acide phosphorique, dans chaque bécher on introduit 50 g du broyat avec 200 ml de la solution de  $H_3PO_4$  (50%). Une fois que le mélange est agité, on le laisse à l'abri de la lumière pendant 24h.
- Après l'imprégnation, on verse le mélange pâteux dans des contenants en céramique, puis on les place dans le four à moufle de type LM 512.07 qu'on règle à une température de  $150^{\circ}C$  pendant 1h, puis on augmente cette dernière à  $300^{\circ}C$  pour une heure de plus, et ensuite on passe à  $450^{\circ}C$  qu'on laisse pendant quatre heures.
- Après refroidissement du mélange, on le lave plusieurs fois, avec de l'eau distillée chauffé pour éliminer tout l'acide résiduel, jusqu'à un pH neutre ( $pH= 7$ ), puis on le filtre. Le filtrat obtenu est séché dans une étuve à  $105^{\circ}C$  pendant 24h.
- On a obtenu un produit sec de couleur noir ; on l'a tamisé et on a obtenu une dimension inférieure à  $50\mu m$ .

**IV-1-1-2 Charbon actif à base du roseau commun :** le roseau est découpé en plusieurs petit morceaux, on la broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre, le broyat retenu est conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement.

On a suivi les mêmes étapes (imprégnation, activation, carbonisation, filtration et séchage) que les grignons d'olives, pour la fabrication du charbon actif à base de ce produit.

Les différentes étapes de fabrication du charbon actif se résument dans le schéma qui suit



**Figure N°20:** Schéma général de la fabrication du charbon actif à base du GO et du RC

### IV-2 Préparation des solutions

Tout au long de cette étude l'eau distillée a un pH compris entre 6,7 et 7, on a préparé toutes les solutions (acide acétique, méthanol, hydroxyde de sodium et acide phosphorique) à partir des solutions purs, ensuite on dilue pour préparer des solutions filles dans des proportions différentes avec de l'eau distillée.

L'acide acétique pur a les caractéristiques suivantes :

- $CH_3COOH$
- $d = 1,05$
- $M = 60,05 \text{ g/mol}$
- $P = 99-100 \%$
- Fournisseur: SIGMA-ALDRICH

Le méthanol pur a les caractéristiques suivantes :

- $\text{CH}_3 - \text{OH}$
- $d = 0,79$
- $M = 32,04 \text{ g/mol}$
- $P = 99,7\%$
- Fournisseur : SIGMA-ALDRICH

L'hydroxyde de sodium pur a les caractéristiques suivantes :

- NaOH
- $d = 0,79$
- $M = 40\text{g/mol}$
- Fournisseur : BIOCHEM Chemopharma

L'acide phosphorique pur a les caractéristiques suivantes :

- $\text{H}_3\text{PO}_4$
- $d = 1,83$
- $M = 97,99 \text{ g/mol}$
- $P = 85\%$
- Fournisseur : BIOCHEM Chemopharma

### IV-3 Méthodes utilisées

Après avoir passé nos échantillons (roseau commun et grignon d'olive) au MEB, on a procédé à l'adsorption en suivant deux méthodes : la méthode spectrophotométrique pour le dosage du méthanol et la méthode titrimétrique pour le dosage de l'acide acétique.

#### IV-3-1 Microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation visuelle des échantillons (roseau commun et grignon d'olives) a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque PHILIPS ESEM XL 30, et les tensions d'accélération du faisceau électronique ont été de 20 kV à différentes résolutions (10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ ).

#### IV-3-2 Méthode spectrophotométrique

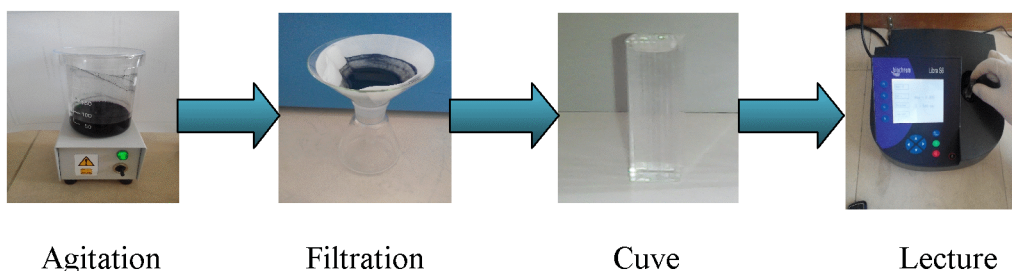
Cette méthode consiste à préparer une série de solutions du méthanol à des concentrations bien déterminées (0,01mol/l jusqu'à 0,1mol/l), ces dernières seront, par la suite, analysées par un spectrophotomètre UV-visible de type LIBRA S6 (figure N°22) avec des longueurs d'onde variant de 330 à 800 nm. La concentration résiduelle est déterminée à partir de l'absorbance (A) qui est obtenue par une simple lecture et nous établissons ainsi la droite d'étalonnage, représentant cette densité optique (ou absorbance) relative au maximum d'absorbance, en fonction de la concentration C.



Figure N°22 : Spectrophotomètre UV-Visible

➤ Mode opératoire

- Dans un bécher, introduire 50 ml de la solution du méthanol à une concentration connue.
- Ajouter un gramme du charbon actif.
- Agitation pendant un laps de temps donné.
- Filtrer le mélange
- Remplir la cuve avec de l'eau distillée et effectuer une mesure à une longueur d'onde du méthanol  $\lambda = 540$  nm, et faire une lecture directe de l'absorbance puis tarer.
- Remplir la cuve avec la solution du méthanol.
- Lire et noter la valeur de l'absorbance.



### IV-3-3 Méthode titrimétrique

Le titrage consiste à verser à partir d'une burette un volume précis d'une solution dont la concentration est connue, dans une solution contenant la substance à doser. Le point atteint quand on a ajouté suffisamment de titrant pour que la totalité de la substance à analyser réagisse, est appelé point d'équivalence. On identifie souvent ce point à l'aide du changement de couleur d'un produit chimique appelé indicateur coloré.

➤ Mode opératoire

- Dans un bécher, introduire 50 ml de la solution d'acide acétique à une concentration donnée (0,01 mol/l jusqu'à 0,1 mol/l).
- Ajouter un gramme du charbon actif.
- Agitation pendant un laps de temps déterminé.

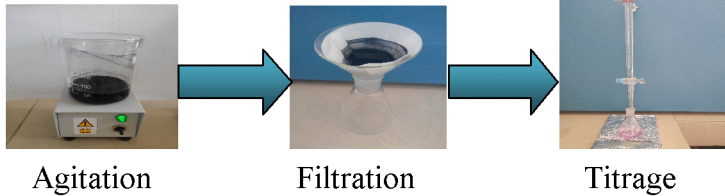
## Chapitre IV : Matériels et méthodes

---

-Filtrer le mélange puis à l'aide d'une pipette prélever 10 ml de la solution, et le verser dans un erlenmeyer, avec l'ajout de quelques gouttes de la phénolphthaléine (indicateur coloré).

-Remplir la burette avec NaOH à une concentration déterminée (0,01 mol/l jusqu'à 0,1 mol/l) et le verser goutte à goutte dans un erlenmeyer avec agitation continue, jusqu'au point équivalant ou on obtient une couleur rose claire.

-Noter le volume de NaOH versé, et calculer la concentration finale  $C_f$  à l'aide de l'équation :  $C_1V_1 = C_2V_2$ .

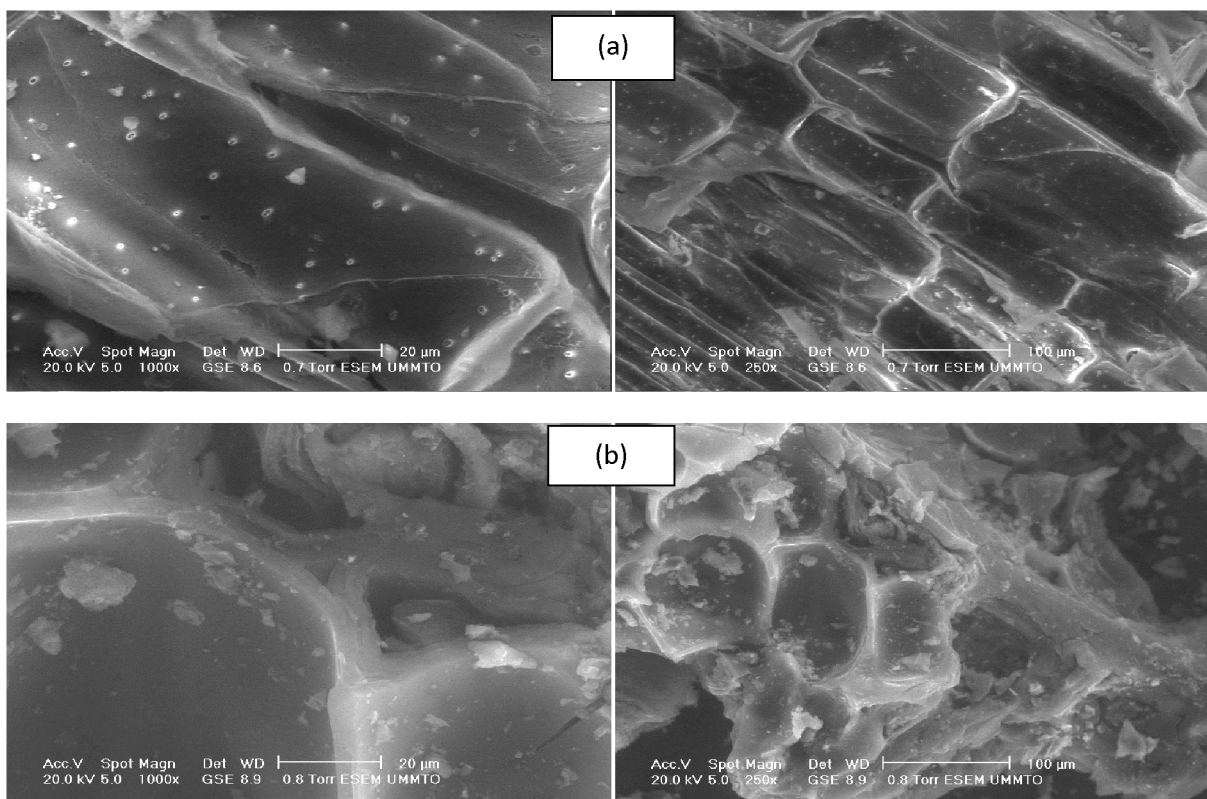


***Chapitre V :***  
***Résultats et discussion***

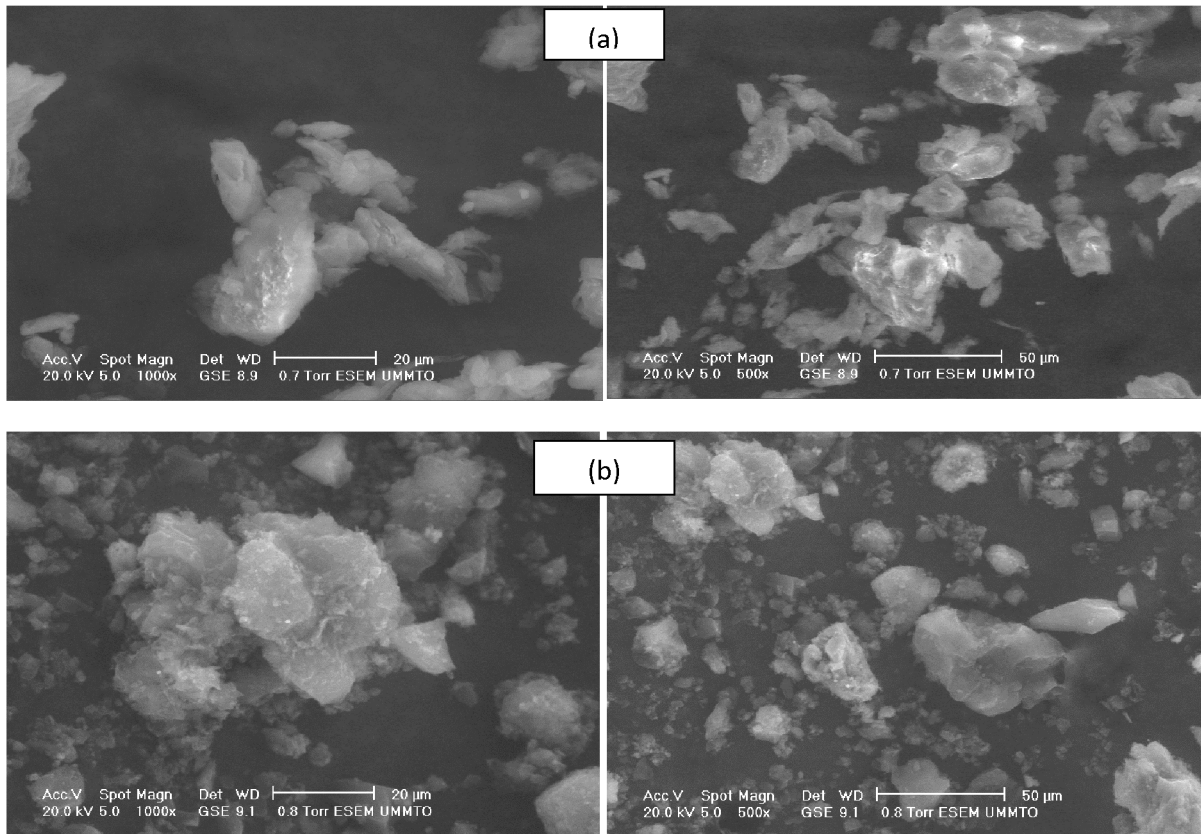
### V-1 Microscopie électronique à balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage nous a permis de comparer la morphologie des charbons issus du RC et du GO avant et après activation à différentes résolutions.

La figure N°23 représente la surface du charbon issu du RC avant et après activation et la figure N°24 représente la surface du charbon issu du GO (en poudre et en grain) et le CAP. Les photographies montrent que quelque soit le type et l'état du charbon étudié, on observe une porosité très développée sur toute la surface des échantillons avec une certaine hétérogénéité [45].



**Figure N°23:** Photographies du RC au MEB à différentes résolutions (a)-avant l'activation, (b)-après l'activation



**Figure N°24:** Photographies du GO au MEB à différentes résolutions (a)-avant l'activation (b)-après l'activation

D'après ces résultats, on remarque une modification importante de la morphologie du charbon après son activation. Ceci peut être expliqué par le fait que l'activation à des températures croissantes permet une augmentation de la surface spécifique, tout en augmentant sa porosité (l'élargissement des pores) [74].

### V-2 Cinétique des essais d'adsorption d'acide acétique sur les trois charbons actifs étudiés

#### V-2-1 Calcul des quantités adsorbées

Pour toutes les concentrations étudiées, on remarque qu'il reste toujours dans notre solution une quantité d'acide non adsorbée, appelée concentration à l'équilibre ( $C_e$ ). Dans ce cas, la quantité d'acide adsorbée ( $Q_e$ ) peut être calculée par la méthode des restes représentée par la relation suivante [31]:

$$Q_e = \frac{x}{m} = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{Eq. V.1})$$

$x$  : quantité fixée sur l'adsorbant (mg) ;

$m$  : masse d'adsorbant (g) ;

$(x/m)$ : quantité éliminée par unité de masse d'adsorbant (mg/g) ;

## Chapitre V : Résultats et discussions

$C_0$  : concentration initiale (mg/L) ;

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

$V$  : volume constant de la solution (litre).

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la courbe de la quantité adsorbée ( $Q_e$ ) en fonction de la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ).

### V-2-2 Détermination des isothermes d'adsorption

L'évolution de la quantité d'acide acétique adsorbée sur les charbons actifs étudiés (roseau, grignon d'olives et charbon commercial) en fonction de la concentration à l'équilibre dans les conditions suivantes : masse du charbon actif est de 1g, volume d'acide acétique = 50ml, temps de contact = 20 mn pour le roseau, 30mn pour le grignon d'olives et 20mn pour le charbon commercial, température ambiante (26°C) est décrite par les courbes données dans les figures ci-dessous.

La courbe donnée dans la figure N°25 indique qu'à mesure que la concentration à l'équilibre de l'acide acétique augmente, la quantité adsorbée augmente, ce qui confirme l'influence de la concentration initiale sur la quantité d'acide acétique adsorbée.

La figure N°26 montre que la quantité d'acide acétique est plus fortement adsorbée à des concentrations élevées, et on obtient une grande quantité adsorbée de 0,0017mg/g pour une concentration à l'équilibre de 1,4988mg/l. L'adsorption d'acide acétique sur le charbon commercial donnée par l'isotherme illustré dans la figure N°27 montre que la quantité d'acide acétique adsorbée diffère en fonction de la concentration à l'équilibre et on remarque que cette quantité augmente avec l'augmentation de cette concentration et on obtient une quantité élevée de 0,0033mg/g pour une concentration à l'équilibre de 1,339mg/l.

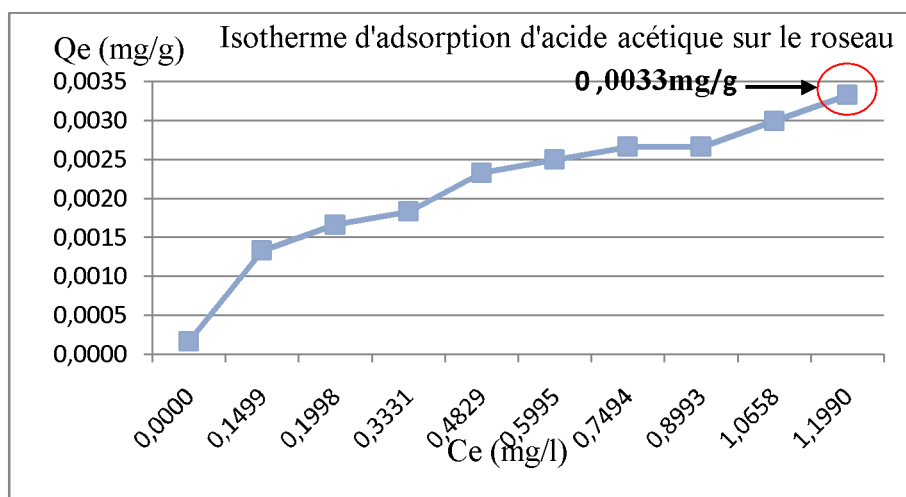
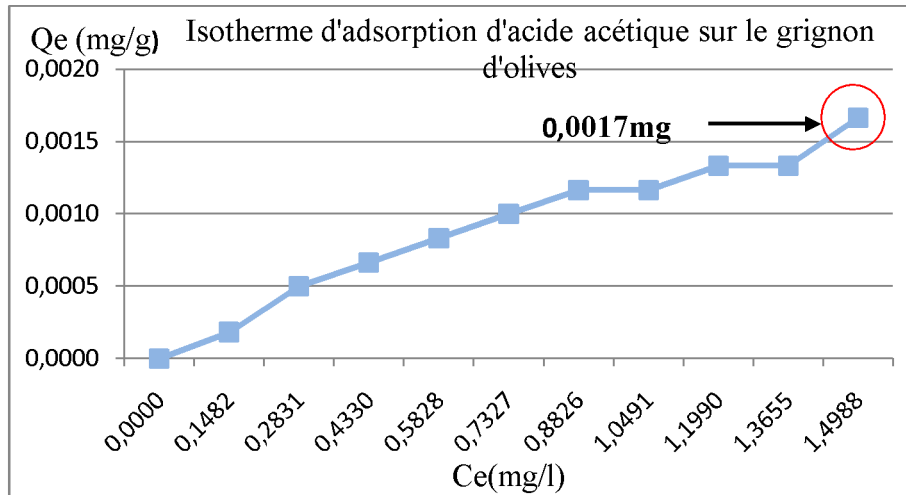
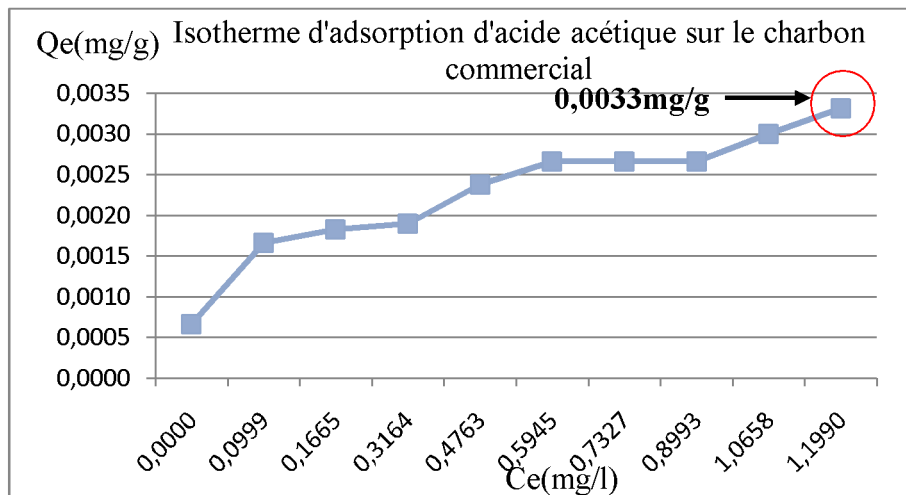


Figure N°25 : Isotherme d'adsorption d'acide acétique sur le roseau



**Figure N°26 :** Isotherme d'adsorption d'acide acétique sur le grignon d'olives



**Figure N°27:** Isotherme d'adsorption d'acide acétique sur le charbon commercial

### V-2-3 Modélisation

Afin d'étudier le pouvoir adsorbant de nos échantillons, nous avons appliqué les modèles de Langmuir et de Freundlich [20]. Et pour interpréter le phénomène d'adsorption (Langmuir ou Freundlich) des polluants étudiés, nous avons comparé les coefficients de corrélations des droites obtenues à partir des équations linéaires correspondantes. Le coefficient le plus proche de la valeur «1» indique que le modèle linéaire choisit s'approche d'une droite, et par conséquent l'adsorption est supposée convenir au mode étudié.

### V-2-3-1 Modèle de Langmuir

L'un des modèles le plus répandu dans la littérature et qui est utilisé pour l'adsorption des matières organiques sur les charbons est le modèle de Langmuir [37], donné par la relation suivante :

$$q = \frac{q_m K_a C}{1 + K_a C} \quad (\text{Eq.V.2})$$

Avec :

q: Quantité d'acide acétique adsorbée par le charbon.

$q_m$  : Quantité maximale d'adsorption.

C: Concentration en solution à l'équilibre d'adsorption

$K_a$ : Constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur le charbon

La linéarisation de la relation Eq.V.2 donne l'équation suivante :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_a q_m C} \quad (\text{Eq.V.3})$$

### V-2-3-2 Modèle de Freundlich

Un autre modèle utilisé pour l'adsorption des substances organiques sur les charbons est le modèle de Freundlich représenté par l'équation suivante [80]:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq.V.4})$$

Avec :

$q_e$ : Quantité adsorbée par gramme du solide.

$C_e$ : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$K_F$  et  $1/n$ : Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

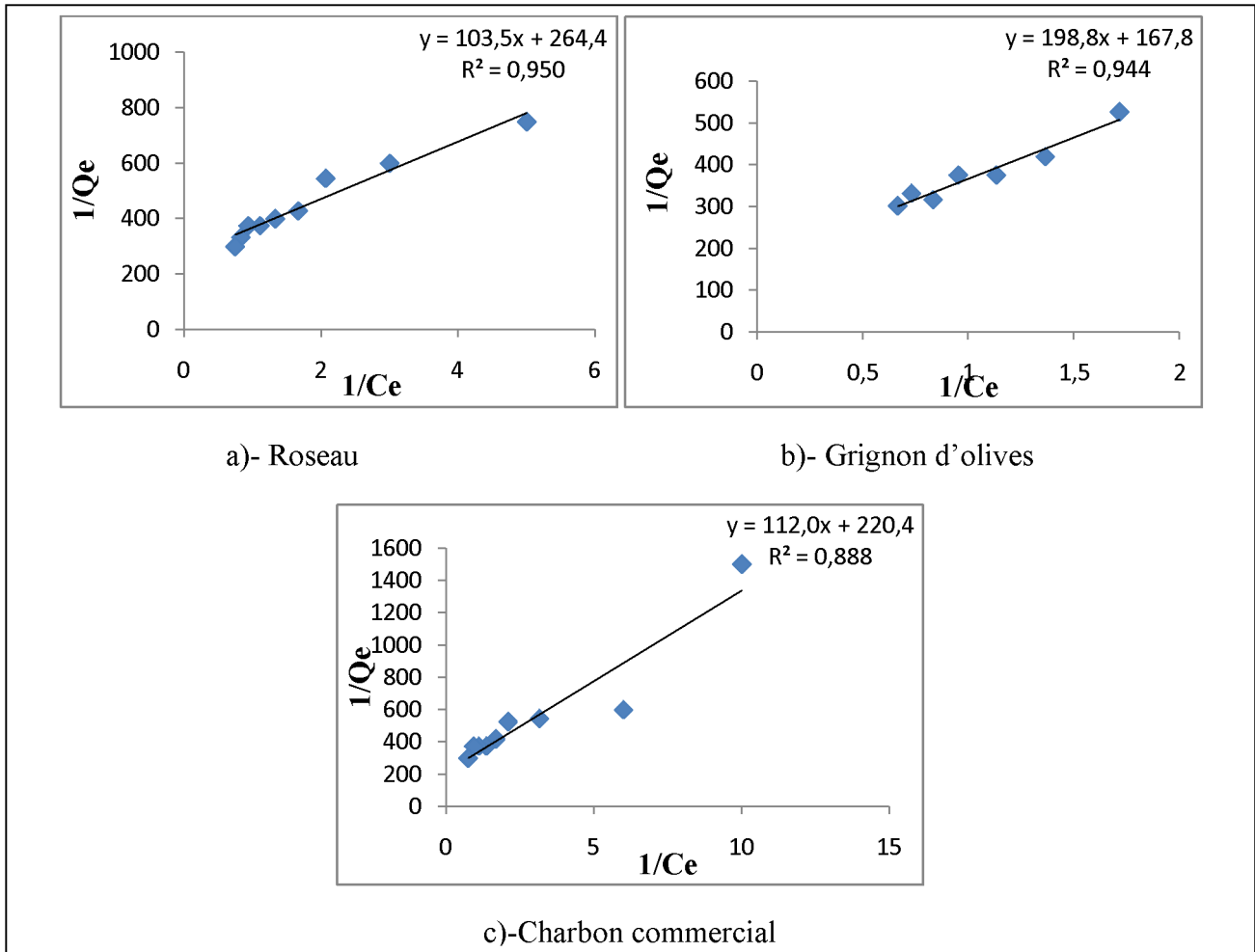
La transformée linéaire permettant de vérifier l'applicabilité de cette équation, est obtenue par passage en échelle logarithmique. La forme linéaire est donnée par l'équation suivante :

$$\log C_{\text{ads}} = \log k + \left( \frac{1}{n} \right) \log C_{\text{eq}} \quad (\text{Eq.V.5})$$

En traçant **Log Qe** en fonction de **Log Ce**, on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine **Log Kf** [14].

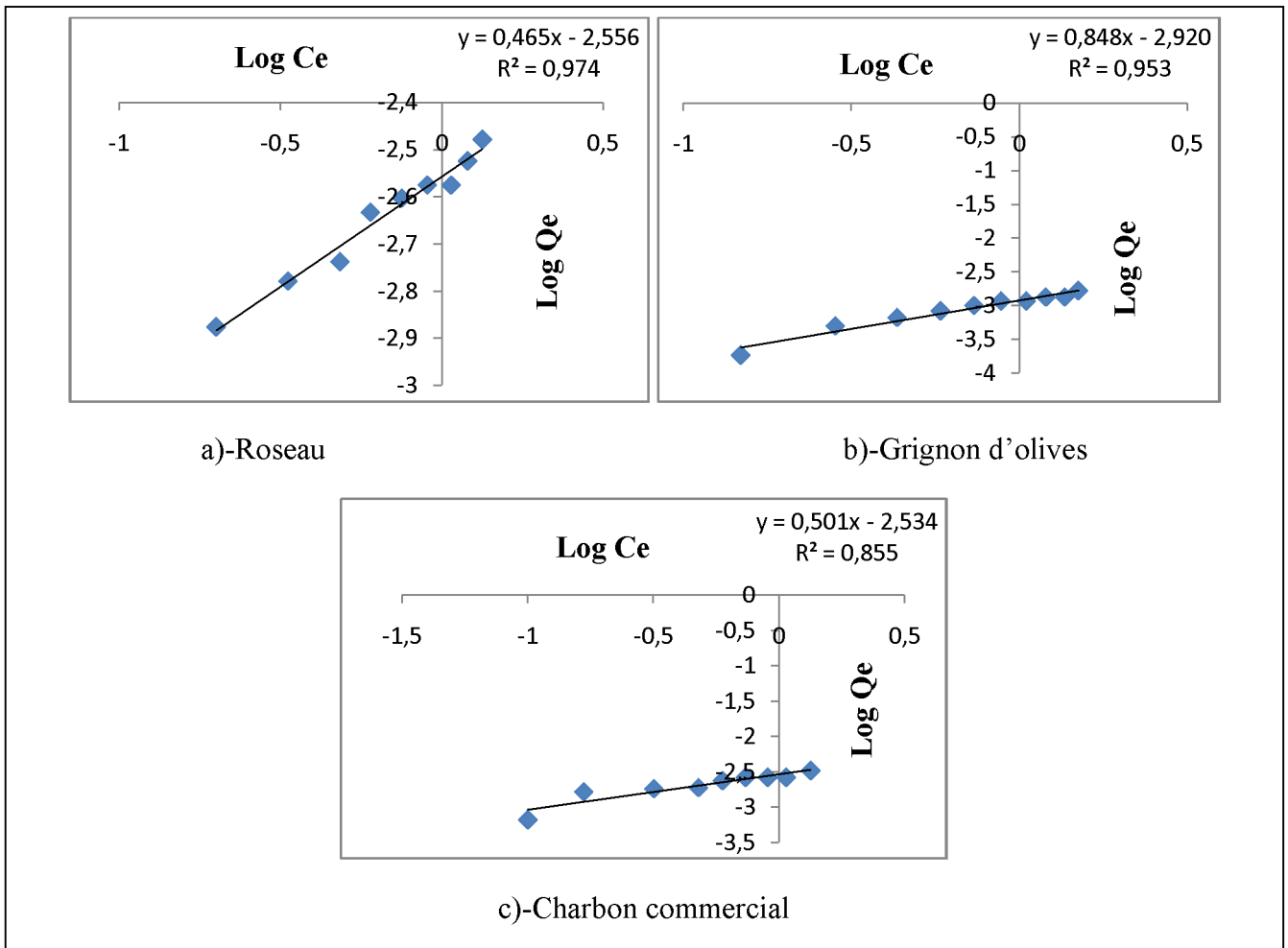
## Chapitre V : Résultats et discussions

La représentation graphique des formes linéaires des modèles de Langmuir et de Freundlich est présentée dans les figures N°28 et N° 29.



**Figure N°28** : Exploitation des résultats d'adsorption d'acide acétique sur les trois charbons selon l'isotherme de Langmuir

## Chapitre V : Résultats et discussions



**Figure N°29:** Exploitation des résultats d'adsorption d'acide acétique sur les trois charbons selon l'isotherme de Freundlich

Les paramètres des courbes ainsi que les quantités maximales d'adsorption sont donnés dans le Tableau N°13.

**Tableau N°13 :** Paramètres des modèles d'adsorption d'acide acétique.

| Les adsorbants utilisés | Langmuir                         |          |       | Freundlich  |       |       |
|-------------------------|----------------------------------|----------|-------|-------------|-------|-------|
|                         | $q_{\max} \times 10^{-3}$ (mg/g) | b (l/mg) | $R^2$ | $K_f$ (l/g) | 1/n   | $R^2$ |
| Roseau                  | 3,7821                           | 2,6113   | 0,950 | 0,003       | 0,465 | 0,974 |
| Grignon d'olives        | 5,9594                           | 0,8526   | 0,944 | 0,001       | 0,848 | 0,953 |
| Charbon commercial      | 4,5372                           | 1,9841   | 0,888 | 0,003       | 0,501 | 0,855 |

Pour les résultats expérimentaux obtenus, les charbons actifs fabriqués montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich. En effet le coefficient de corrélation trouvé avec le grignon d'olives est de l'ordre de 0,953 et de 0,974 pour le roseau. On peut dire que le modèle de Langmuir est adéquat pour décrire le phénomène d'adsorption d'acide acétique sur le charbon commercial.

### V-2-4 Etude des facteurs qui influent sur la cinétique d'adsorption

#### V-2-4-1 Effet de la concentration initiale en acide acétique sur les rendements d'élimination de ce dernier en solution synthétique.

L'influence de la concentration initiale sur les rendements d'élimination maximaux est donnée sur la figure N°30.

Les rendements maximaux des adsorbants correspondent au rendement d'élimination le plus élevé. Le rendement est défini par la relation suivante [19] :

$$R (\%) = 100 \times (C_0 - C_e) / C_0 \quad (\text{Eq.V.6})$$

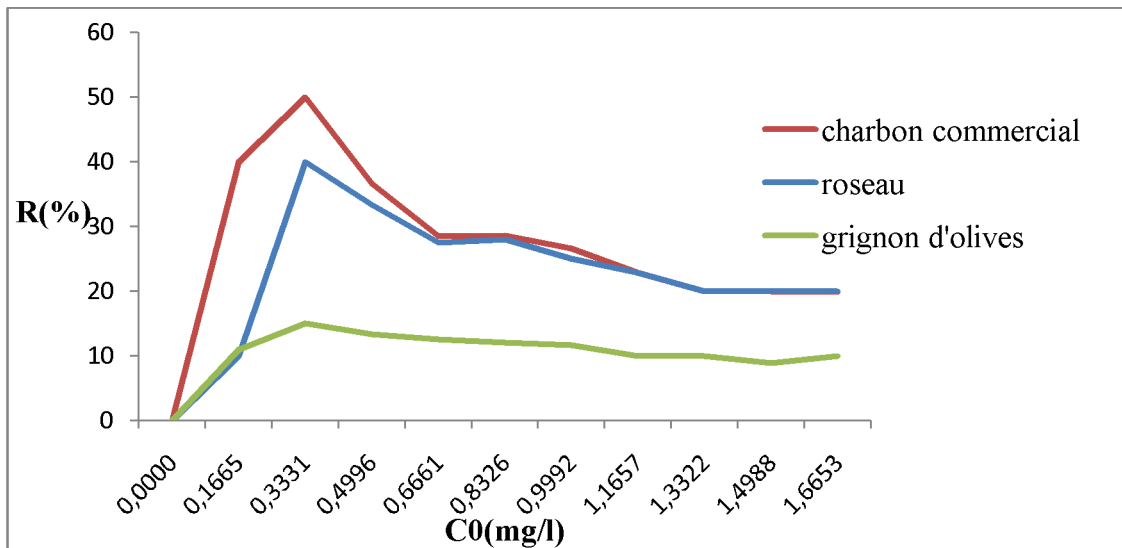
où:

$C_0$ : Concentration initiale d'acide acétique (mg/l).

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

D'après les résultats obtenus, on remarque que les rendements d'adsorption d'acide acétique sur le charbon commercial sont beaucoup plus élevés, et l'on obtient un maximum de rétention (50%) pour une concentration initiale de 0,333mg/l. Par ailleurs, on obtient un maximum de rétention (40%) pour une concentration initiale de 0,333mg/l en utilisant le roseau et (15%) en utilisant le grignon d'olives pour la même concentration.

La variation de la concentration initiale en acide acétique influe sur les rendements d'élimination qui sont excellents à une concentration initiale de (0,333mg/l) surtout avec le charbon commercial et cette grande différence due probablement à la différence de surface spécifique et l'affinité des surfaces vis-à-vis de l'acide acétique.

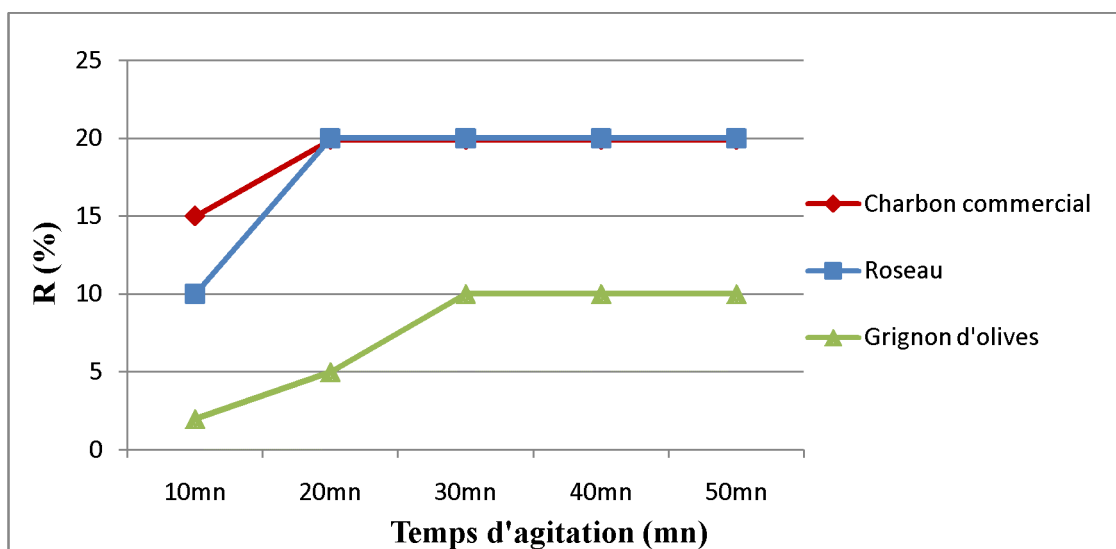


**Figure N°30 :** Effet de la concentration initiale en acide acétique sur les rendements d'élimination sur les trois charbons

### V-2-4-2 Influence de temps d'agitation

La figure N° 31, représentant l'évolution du rendement d'élimination d'acide acétique en fonction du temps, met en évidence deux parties : la première partie consiste en une adsorption rapide au bout de 20 minutes pour le charbon commercial et le roseau et 30mn pour le grignon d'olives, cette phase correspond à un transfert d'acide acétique de la phase liquide à la surface du charbon actif.

Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de l'adsorption, peut être interprété par le fait qu'au début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps [86]. La deuxième partie est plus lente, cette zone correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption. Les rendements d'élimination observés sont de l'ordre de 20% pour le charbon commercial et le roseau, et 10% pour le grignon d'olives pour une concentration en acide acétique de 0,1 mol/l.



**Figure N°31 :** Influence de temps d'agitation sur le rendement d'adsorption d'acide acétique

Les essais expérimentaux que nous avons réalisés ont été consacrés à l'élimination d'acide acétique par adsorption sur trois types de charbons actifs en poudre (roseau, grignon d'olives et charbon commercial).

Les résultats obtenus montrent que les quantités adsorbées sur le charbon commercial sont plus importantes que celles adsorbées sur le roseau et le grignon d'olives.

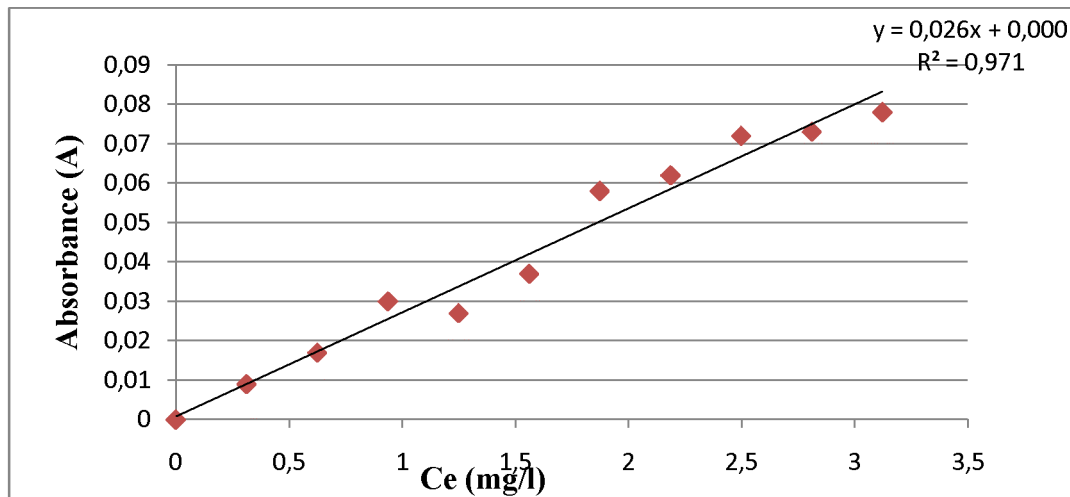
Les rendements maximaux d'adsorption d'acide acétique sur les trois charbons actifs sont de l'ordre de 50% sur le charbon commercial, 40% sur le roseau et 10% sur le grignon d'olives.

Le mode d'adsorption sur les charbons actifs fabriqués (roseau et grignon d'olives) suit le modèle de Freundlich. Ce qui confirme la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant. Par conséquent, le charbon est un adsorbant microporeux et l'adsorption se fait en multicouche, et le modèle de Langmuir est adéquat pour l'adsorption d'acide acétique sur le charbon commercial qui nous renseigne sur la nature et la texture de la surface du solide qui serait homogène, L'adsorption se fait en monocouche [71].

### V-3 Cinétique des essais d'adsorption du méthanol sur les trois charbons actifs étudiés

#### V-3-1 La courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est obtenue en faisant varier la concentration du méthanol de 0,01 à 0,1mol/l. Les mesures d'absorbance des solutions synthétiques par spectrophotométrie sont effectuées à une longueur d'onde de  $\lambda = 540$  nm par un parcours optique de 1cm d'épaisseur. Les résultats obtenus sont présentés par la figure N°32.



**Figure N°32:** Courbe d'étalonnage du méthanol

D'après la courbe d'étalonnage :

On a  $A = aC + b$  /  $b = 0$  donc :  $A = aC$

A: c'est l'absorbance

a : est donné dans la courbe d'étalonnage ( $a = 0,026$ )

C: concentration

Donc :  $C = A/a$

### V-3-2 Détermination des isothermes d'adsorption

Les différentes expériences composant cette partie d'étude ont été suivies et contrôlées par spectrophotométrie UV-visible et dans les conditions suivantes : température ambiante  $26^\circ\text{C}$ , masse du charbon actif est de 1g, volume du méthanol = 50ml, et l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes pour le roseau, 10mn pour le grignon d'olives, 20mn pour le charbon commercial. Le développement de la quantité adsorbée sur chaque adsorbant utilisé en fonction de la concentration à l'équilibre du méthanol est présenté dans les figures N°33, N°34 et N° 35. (Voir annexe N°2)

La figure N°33 montre que la quantité adsorbée n'est pas importante pour les plus faibles concentrations en méthanol, par contre elle augmente en fonction de la concentration en solution, et on obtient une grande quantité adsorbée de 0,0196 mg/g pour une concentration à l'équilibre de 1,1538mg/l.

Dans la première partie d'isotherme donnée dans la figure N°34, on constate une faible adsorption du méthanol et à partir de la concentration de 0,6242mg/l on remarque des quantités adsorbées importantes avec les concentrations élevées.

L'isotherme d'adsorption du méthanol sur le charbon commercial illustré dans la figure N°35 montre que pour une concentration du méthanol donnée dans la solution, la quantité adsorbée

## Chapitre V : Résultats et discussions

augmente avec l'augmentation de cette concentration et on remarque des quantités adsorbées plus élevées pour les fortes concentrations et qui atteignent jusqu'à 0,0218mg/g.

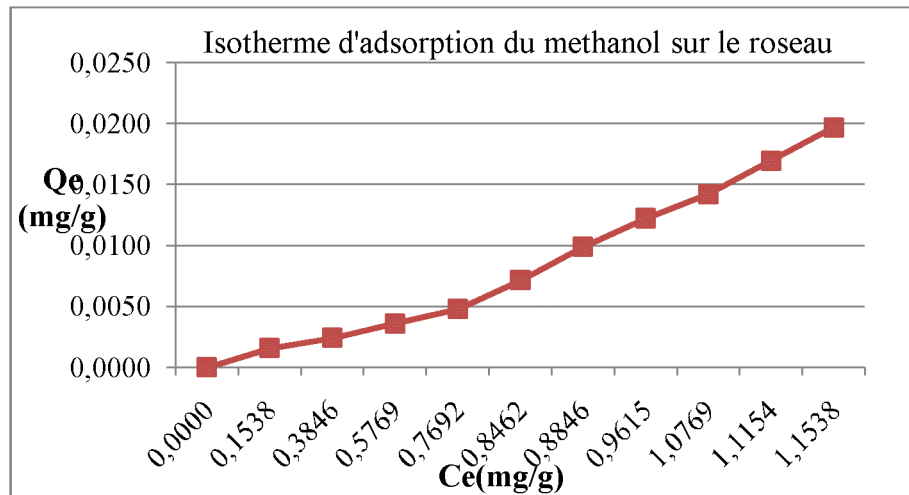


Figure N°33: Isotherme d'adsorption du méthanol sur le roseau

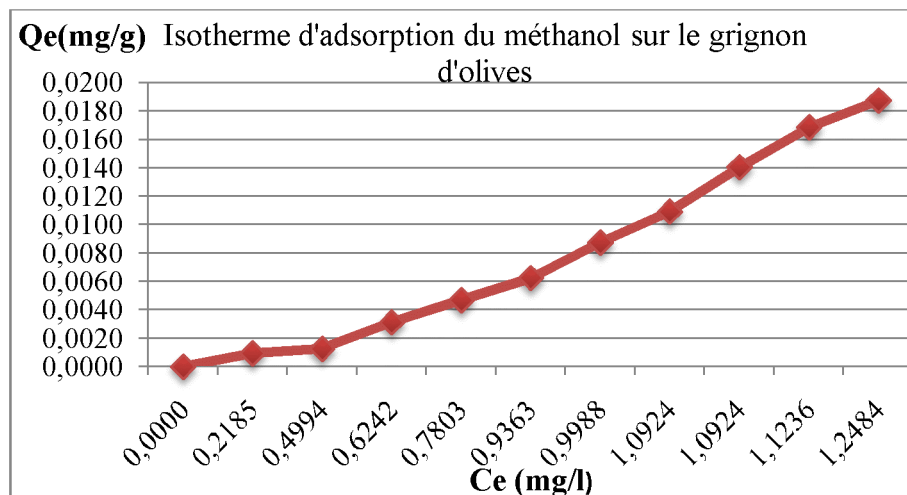


Figure N°34: Isotherme d'adsorption du méthanol sur le grignon d'olives

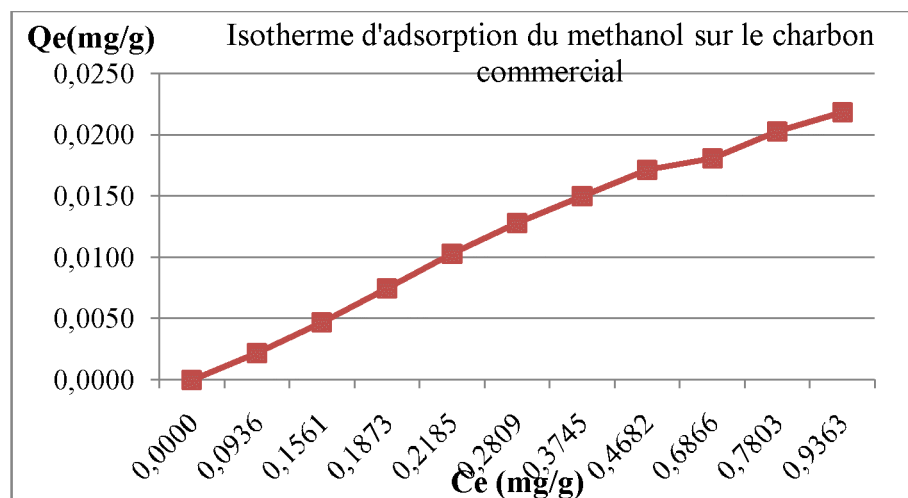
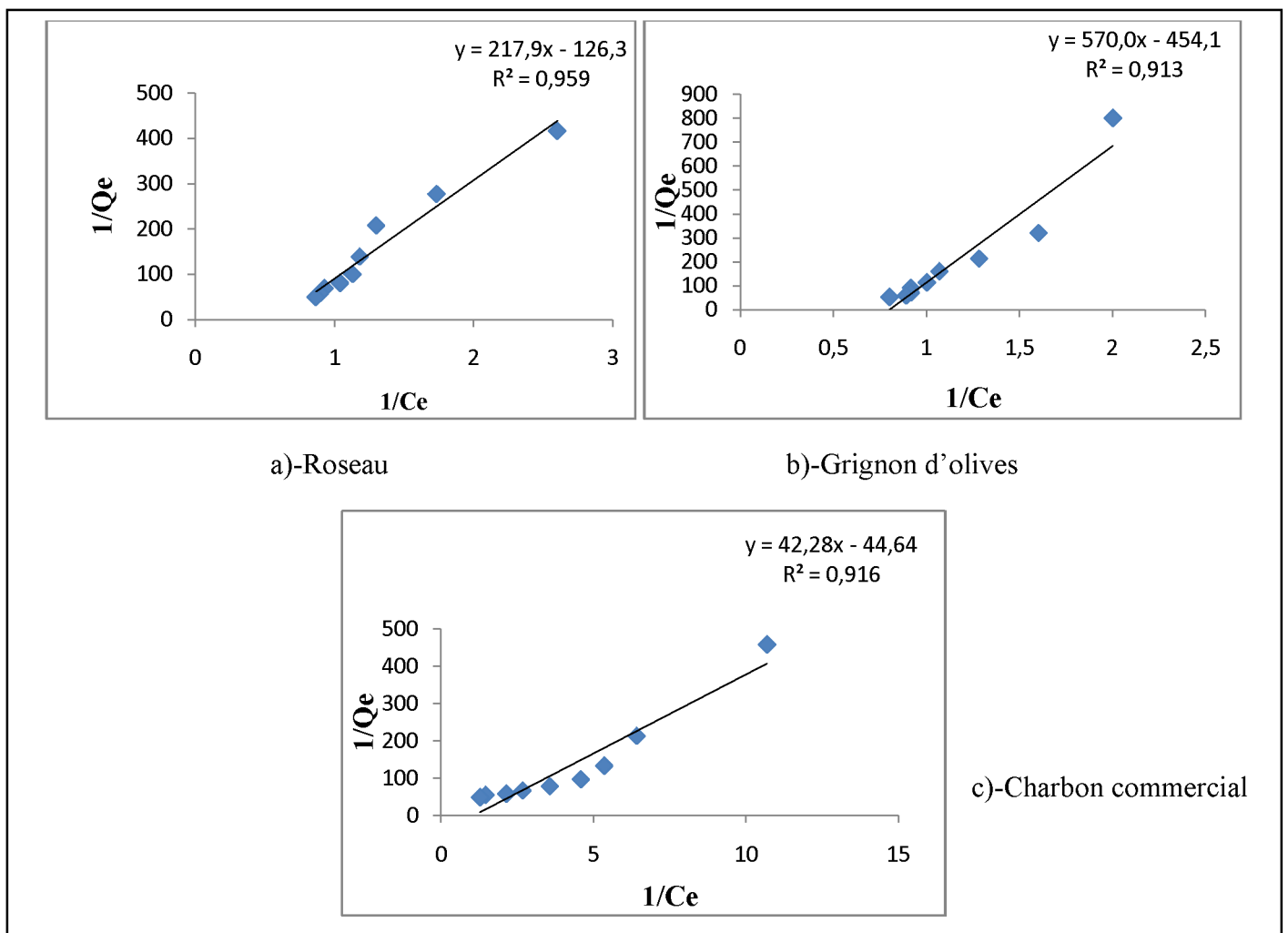


Figure N°35 : Isotherme d'adsorption du méthanol sur le charbon commercial

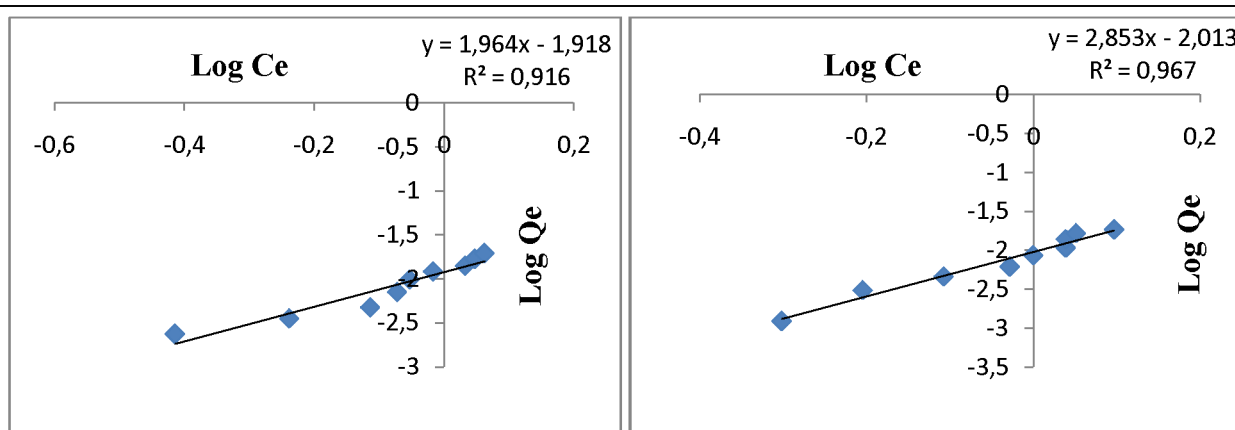
### V-3-3 Modélisation

La modélisation de ces données permet de mieux comprendre le phénomène d'adsorption. Les modèles de Langmuir et Freundlich sont utilisés et leurs linéarisations sont donnés aux paragraphes V-2-3-1 et V-2-3-2 [37], [80].

La forme linéaire des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir est donnée sur la figure N°36, alors que la linéarisation selon le modèle de Freundlich est donnée par la figure N°37.

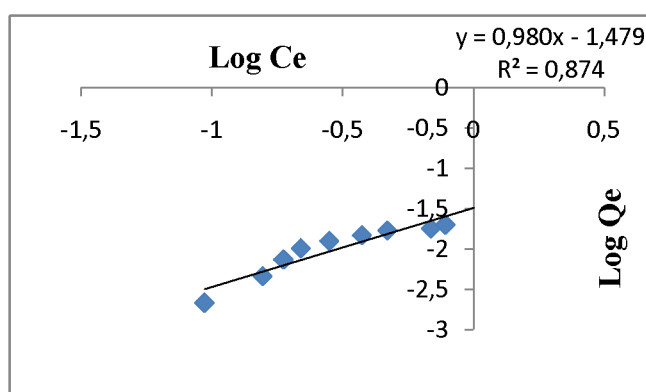


**Figure N°36:** Linéarisation des isothermes d'adsorption du méthanol sur les trois charbons selon l'isotherme de Langmuir



a)- Roseau

b)- Grignon d'olives



c)-Charbon commercial

**Figure N°37** : Linéarisation des isothermes d'adsorption du méthanol sur les trois charbons selon l'isotherme de Freundlich

## Chapitre V : Résultats et discussions

Les valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich obtenus sont reportées dans le Tableau N°14 suivant :

**Tableau N°14 :** Paramètre des modèles d'adsorption du méthanol et coefficient de détermination

| Les adsorbants utilisés | Langmuir                         |          |                | Freundlich           |       |                |
|-------------------------|----------------------------------|----------|----------------|----------------------|-------|----------------|
|                         | $q_{\max} \times 10^{-3}$ (mg/g) | b (l/mg) | R <sup>2</sup> | K <sub>f</sub> (l/g) | 1/n   | R <sup>2</sup> |
| Roseau                  | 7,917                            | 0,580    | 0,959          | 0,012                | 1,964 | 0,916          |
| Grignon d'olives        | 2,202                            | 0,797    | 0,913          | 0,009                | 2,853 | 0,967          |
| Charbon commercial      | 22,401                           | 1,055    | 0,916          | 0,0331               | 0,980 | 0,874          |

D'après les résultats obtenus on remarque que les coefficients de corrélation des droites tracées à partir des équations linéaires de Langmuir, sont de 0,959 sur le roseau, 0,913 sur le grignon d'olives et 0,916 sur le charbon commercial (figures N°36). La comparaison avec les coefficients de corrélation (0,916, 0,967 et 0,874) des droites tracées à partir des équations de Freundlich (Figures N°37), nous renseigne sur leur mode d'adsorption. Ainsi, d'après les résultats du tableau N°14, le mode d'adsorption du méthanol sur le roseau et le charbon commercial semble correspondre à celui de Langmuir, l'adsorption se fait monocouche par contre les coefficients de détermination les plus élevés des forme linéaire des isotherme d'adsorption du méthanol sur le grignon d'olives sont obtenus par la transformé linéaire de l'équation de Freundlich ce qui convient à l'adsorption en multicouche.

### V-3-4 Rendements d'adsorption

Les résultats des rendements d'adsorption du méthanol obtenus avec les trois adsorbants sont donnés par le Tableau N°15.

Les résultats obtenus (Tableau N°15) montrent que les rendements d'élimination du méthanol, exprimés en pourcentage, restent globalement importants et dépassent les 60% pour tous les adsorbants.

Les rendements d'adsorption du méthanol varient de 38,38% à 63,03% pour l'adsorption sur le roseau et de 19,99% à 60% sur le grignon d'olives et de 69,99% à 82,50% sur le charbon commercial. Ces grandes variations du rendement, dans les trois cas, confirment l'influence significative du temps d'agitation et de la concentration initiale en méthanol sur le processus d'adsorption. On observe également que les rendements d'adsorption obtenus en utilisant le roseau comme adsorbant sont largement supérieurs à ceux obtenues avec le grignon d'olives.

## Chapitre V : Résultats et discussions

**Tableau N°15:** Evolution des rendements d'adsorption du méthanol sur les trois charbons actifs

| Ci (mg/l)              | 0,31  | 0,62  | 0,93  | 1,24  | 1,56  | 1,87  | 2,18  | 2,49  | 2,80  | 3,12  |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| R% (roseau)            | 50,70 | 38,38 | 38,38 | 38,38 | 45,78 | 52,76 | 55,99 | 56,87 | 60,29 | 63,03 |
| R%(grignon d'olives)   | 30,00 | 19,99 | 33,33 | 37,50 | 39,99 | 46,66 | 49,99 | 56,25 | 60,00 | 60    |
| R%(charbon commercial) | 70,00 | 74,99 | 80    | 82,50 | 82    | 80,00 | 78,57 | 72,5  | 72,22 | 69,99 |

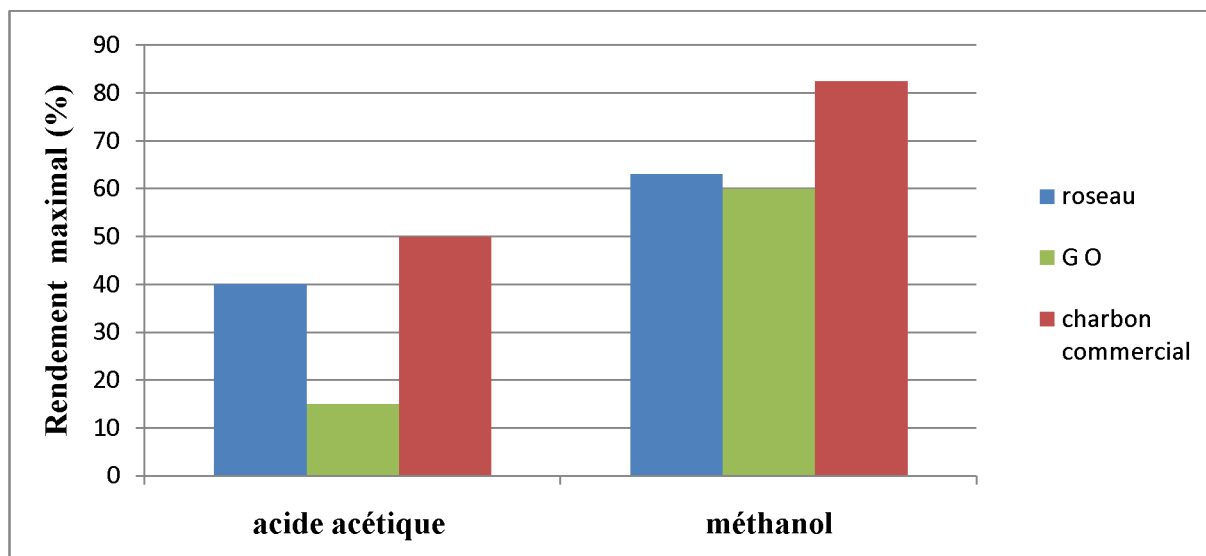
D'après nos expériences, il apparaît de façon claire et évidente que les deux charbons actifs préparés se sont avérés très efficaces mais n'adsorbent pas le méthanol avec la même capacité. L'adsorption du méthanol sur les trois charbons actifs est plus progressive et la saturation n'est pas atteinte dans la gamme de concentrations étudiée.

Les rendements d'adsorption du méthanol sur les trois charbons actifs sont très élevés ce qui confirme la capacité importante de ces adsorbants. La valeur optimale de concentration initiale de 3,12mg/l a donné un meilleur rendement de 63,03% avec le roseau, et 60% avec le grignon d'olives et une concentration de 1,24mg/l donne un rendement nettement plus élevé de 82,50% avec le charbon commercial.

### V-4 Comparaison de l'efficacité des différents charbons actifs

Lors des différentes expériences, les 3 principaux CAP ont été testés à des concentrations initiales identiques, afin de pouvoir comparer leur efficacité qu'on présente dans la figure N°38.

D'après cette figure, on remarque que les capacités d'adsorption de l'acide acétique et du méthanol sur les différents charbons actifs ne sont pas identiques et, pour une molécule donnée, les charbons n'adsorbent pas la même quantité [15]. Pour l'acide acétique, le charbon commercial et le roseau sont plus performants (50% ,40%) alors que le grignon d'olives a une faible capacité d'adsorption (15%). Pour le méthanol, les charbons actifs (roseau et grignon d'olives) ont des capacités d'adsorption voisines (63,03%, 60%) à celle de charbon commercial (82,50%). On peut dire que le roseau est un bon adsorbant par rapport au grignon d'olives.

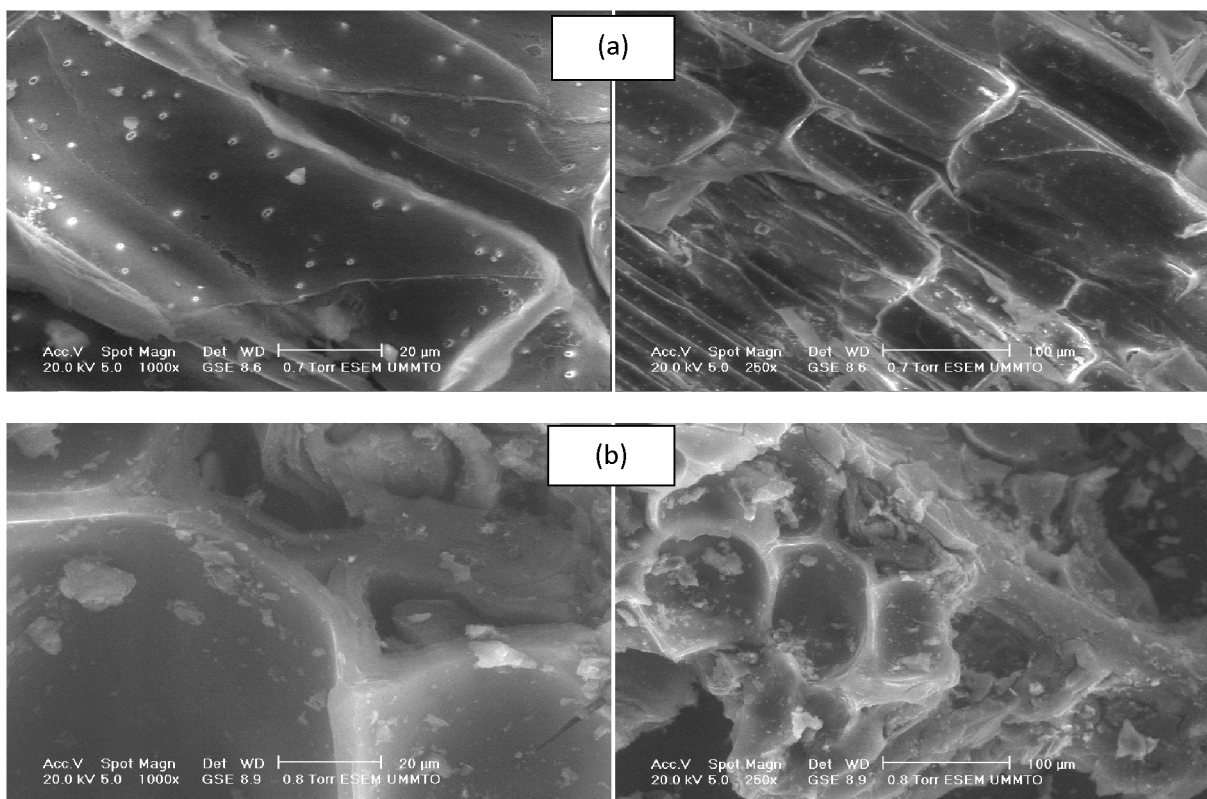


**Figure N° 38:** Comparaison de la capacité maximale des différents CAP

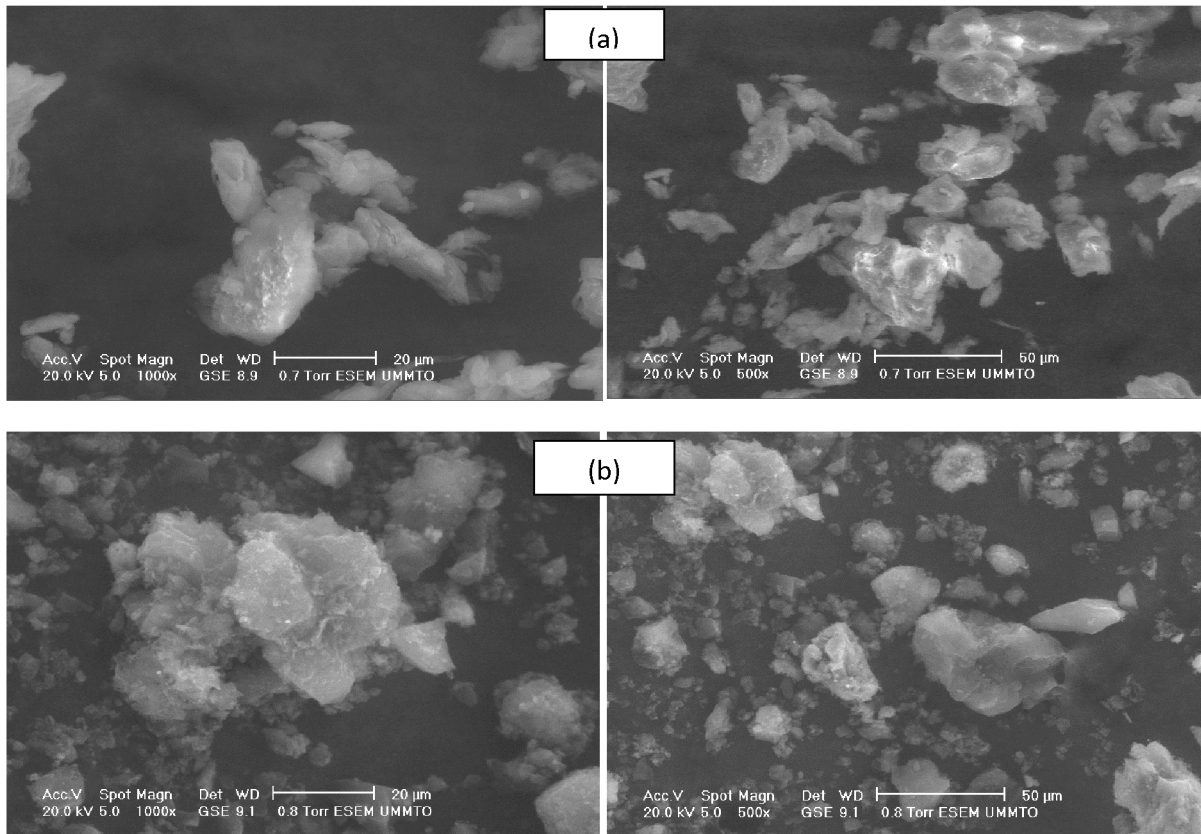
### V-1 Microscopie électronique à balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage nous a permis de comparer la morphologie des charbons issus du RC et du GO avant et après activation à différentes résolutions.

La figure N°23 représente la surface du charbon issu du RC avant et après activation et la figure N°24 représente la surface du charbon issu du GO (en poudre et en grain) et le CAP. Les photographies montrent que quelque soit le type et l'état du charbon étudié, on observe une porosité très développée sur toute la surface des échantillons avec une certaine hétérogénéité [45].



**Figure N°23:** Photographies du RC au MEB à différentes résolutions (a)-avant l'activation, (b)-après l'activation



**Figure N°24:** Photographies du GO au MEB à différentes résolutions (a)-avant l'activation (b)-après l'activation

D'après ces résultats, on remarque une modification importante de la morphologie du charbon après son activation. Ceci peut être expliqué par le fait que l'activation à des températures croissantes permet une augmentation de la surface spécifique, tout en augmentant sa porosité (l'élargissement des pores) [74].

### V-2 Cinétique des essais d'adsorption d'acide acétique sur les trois charbons actifs étudiés

#### V-2-1 Calcul des quantités adsorbées

Pour toutes les concentrations étudiées, on remarque qu'il reste toujours dans notre solution une quantité d'acide non adsorbée, appelée concentration à l'équilibre ( $C_e$ ). Dans ce cas, la quantité d'acide adsorbée ( $Q_e$ ) peut être calculée par la méthode des restes représentée par la relation suivante [31]:

$$Q_e = \frac{x}{m} = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{Eq. V.1})$$

$x$  : quantité fixée sur l'adsorbant (mg) ;

$m$  : masse d'adsorbant (g) ;

$(x/m)$ : quantité éliminée par unité de masse d'adsorbant (mg/g) ;

## Chapitre V : Résultats et discussions

$C_0$  : concentration initiale (mg/L) ;

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

$V$  : volume constant de la solution (litre).

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la courbe de la quantité adsorbée ( $Q_e$ ) en fonction de la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ).

### V-2-2 Détermination des isothermes d'adsorption

L'évolution de la quantité d'acide acétique adsorbée sur les charbons actifs étudiés (roseau, grignon d'olives et charbon commercial) en fonction de la concentration à l'équilibre dans les conditions suivantes : masse du charbon actif est de 1g, volume d'acide acétique = 50ml, temps de contact = 20 mn pour le roseau, 30mn pour le grignon d'olives et 20mn pour le charbon commercial, température ambiante (26°C) est décrite par les courbes données dans les figures ci-dessous.

La courbe donnée dans la figure N°25 indique qu'à mesure que la concentration à l'équilibre de l'acide acétique augmente, la quantité adsorbée augmente, ce qui confirme l'influence de la concentration initiale sur la quantité d'acide acétique adsorbée.

La figure N°26 montre que la quantité d'acide acétique est plus fortement adsorbée à des concentrations élevées, et on obtient une grande quantité adsorbée de 0,0017mg/g pour une concentration à l'équilibre de 1,4988mg/l. L'adsorption d'acide acétique sur le charbon commercial donnée par l'isotherme illustré dans la figure N°27 montre que la quantité d'acide acétique adsorbée diffère en fonction de la concentration à l'équilibre et on remarque que cette quantité augmente avec l'augmentation de cette concentration et on obtient une quantité élevée de 0,0033mg/g pour une concentration à l'équilibre de 1,339mg/l.

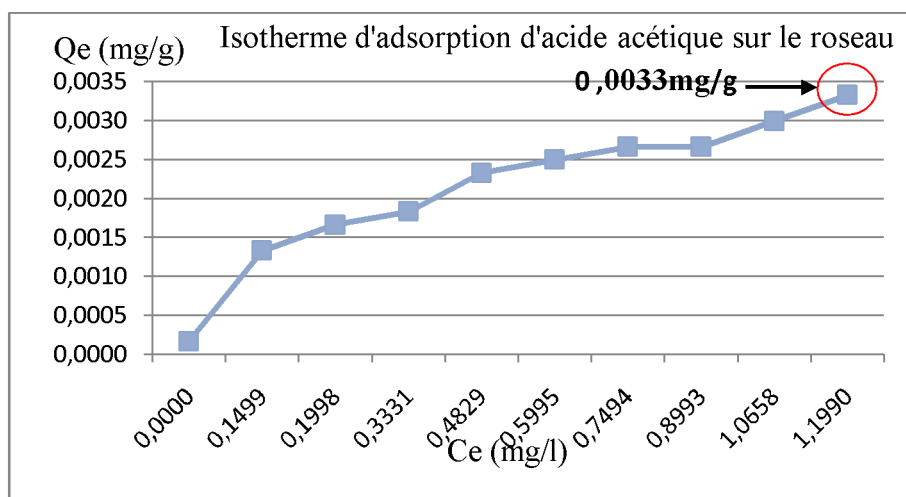
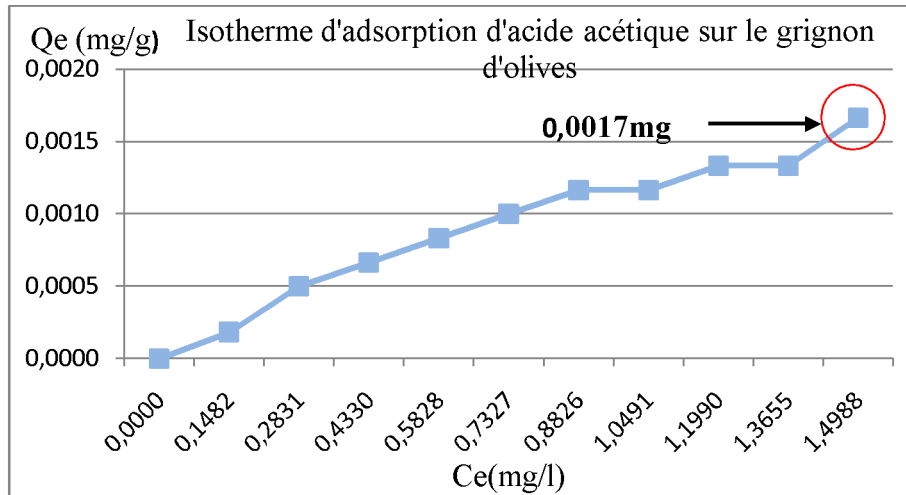
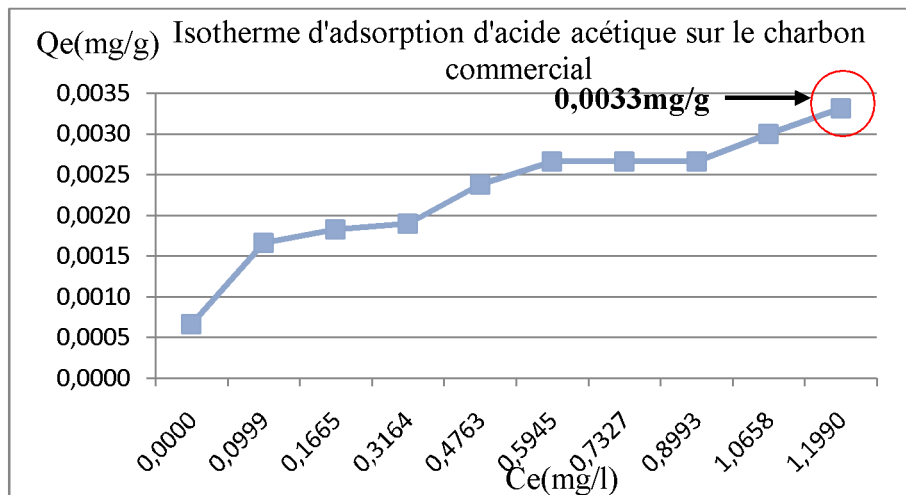


Figure N°25 : Isotherme d'adsorption d'acide acétique sur le roseau



**Figure N°26 :** Isotherme d'adsorption d'acide acétique sur le grignon d'olives



**Figure N°27:** Isotherme d'adsorption d'acide acétique sur le charbon commercial

### V-2-3 Modélisation

Afin d'étudier le pouvoir adsorbant de nos échantillons, nous avons appliqué les modèles de Langmuir et de Freundlich [20]. Et pour interpréter le phénomène d'adsorption (Langmuir ou Freundlich) des polluants étudiés, nous avons comparé les coefficients de corrélations des droites obtenues à partir des équations linéaires correspondantes. Le coefficient le plus proche de la valeur «1» indique que le modèle linéaire choisit s'approche d'une droite, et par conséquent l'adsorption est supposée convenir au mode étudié.

### V-2-3-1 Modèle de Langmuir

L'un des modèles le plus répandu dans la littérature et qui est utilisé pour l'adsorption des matières organiques sur les charbons est le modèle de Langmuir [37], donné par la relation suivante :

$$q = \frac{q_m K_a C}{1 + K_a C} \quad (\text{Eq.V.2})$$

Avec :

q: Quantité d'acide acétique adsorbée par le charbon.

$q_m$  : Quantité maximale d'adsorption.

C: Concentration en solution à l'équilibre d'adsorption

$K_a$ : Constante d'adsorption spécifique de l'adsorbât sur le charbon

La linéarisation de la relation Eq.V.2 donne l'équation suivante :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_a q_m C} \quad (\text{Eq.V.3})$$

### V-2-3-2 Modèle de Freundlich

Un autre modèle utilisé pour l'adsorption des substances organiques sur les charbons est le modèle de Freundlich représenté par l'équation suivante [80]:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq.V.4})$$

Avec :

$q_e$ : Quantité adsorbée par gramme du solide.

$C_e$ : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$K_F$  et  $1/n$ : Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

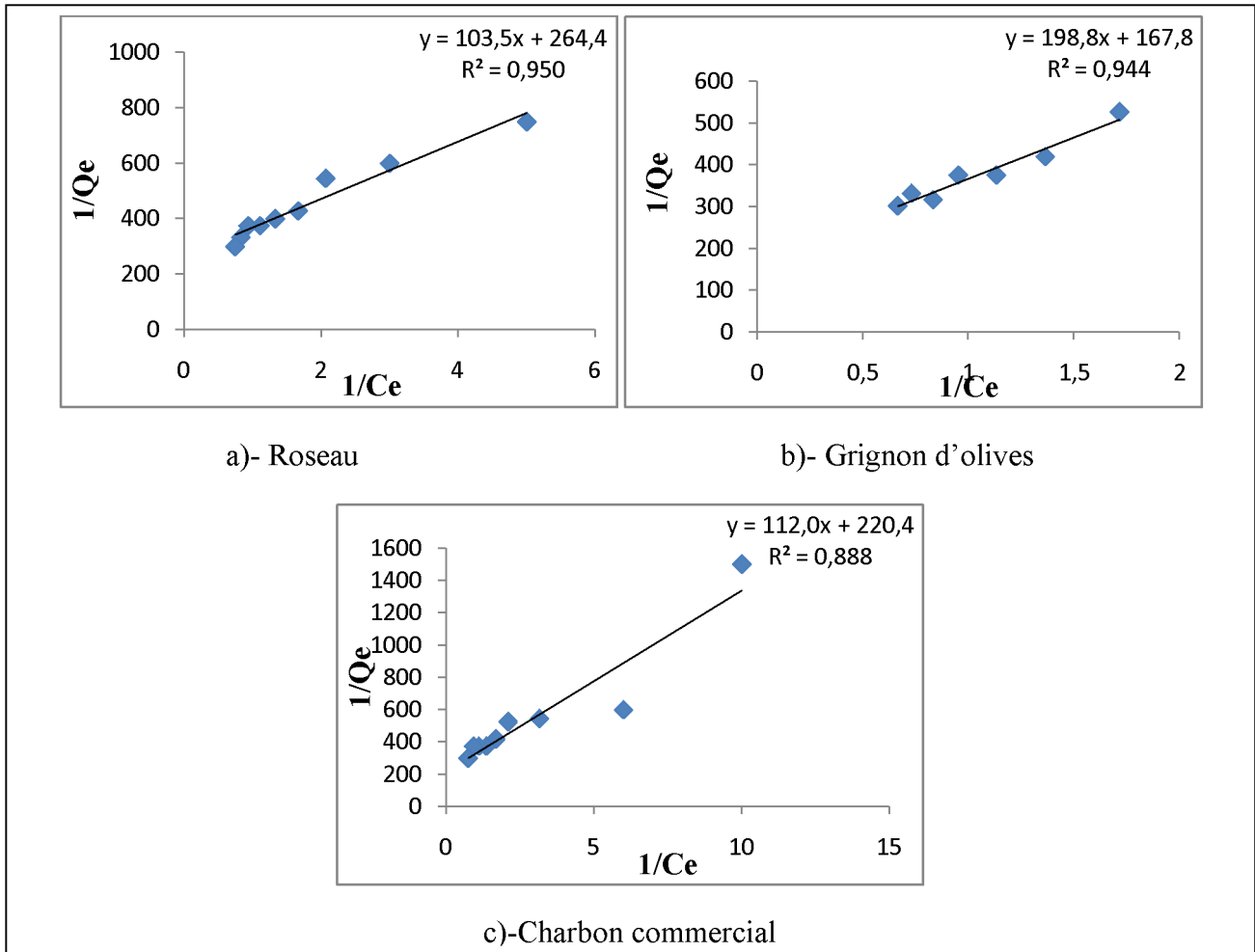
La transformée linéaire permettant de vérifier l'applicabilité de cette équation, est obtenue par passage en échelle logarithmique. La forme linéaire est donnée par l'équation suivante :

$$\log C_{\text{ads}} = \log k + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{\text{eq}} \quad (\text{Eq.V.5})$$

En traçant **Log Qe** en fonction de **Log Ce**, on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine **Log Kf** [14].

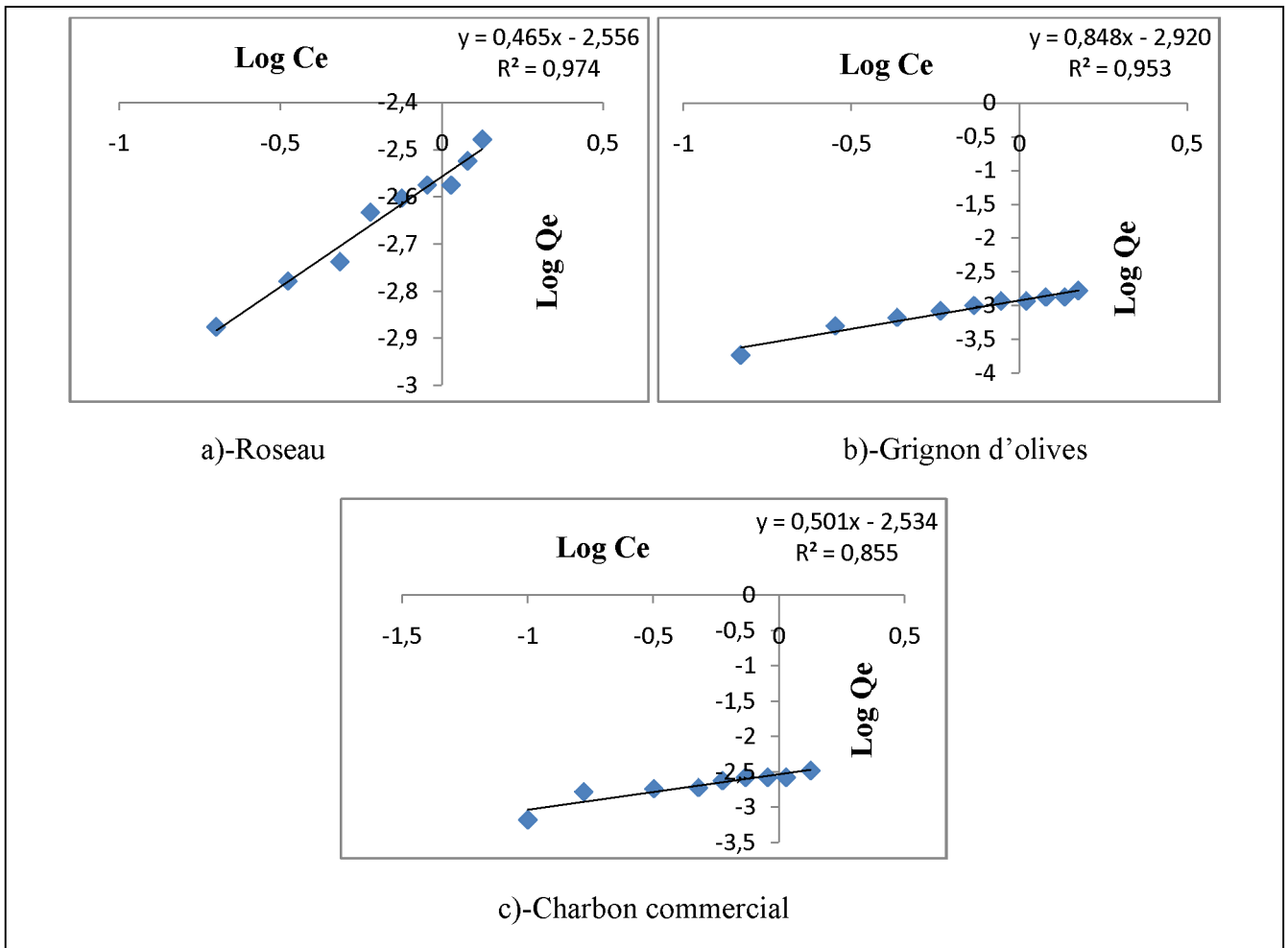
## Chapitre V : Résultats et discussions

La représentation graphique des formes linéaires des modèles de Langmuir et de Freundlich est présentée dans les figures N°28 et N° 29.



**Figure N°28 :** Exploitation des résultats d'adsorption d'acide acétique sur les trois charbons selon l'isotherme de Langmuir

## Chapitre V : Résultats et discussions



**Figure N°29:** Exploitation des résultats d'adsorption d'acide acétique sur les trois charbons selon l'isotherme de Freundlich

Les paramètres des courbes ainsi que les quantités maximales d'adsorption sont donnés dans le Tableau N°13.

**Tableau N°13 :** Paramètres des modèles d'adsorption d'acide acétique.

| Les adsorbants utilisés | Langmuir                         |          |       | Freundlich  |       |       |
|-------------------------|----------------------------------|----------|-------|-------------|-------|-------|
|                         | $q_{\max} \times 10^{-3}$ (mg/g) | b (l/mg) | $R^2$ | $K_f$ (l/g) | 1/n   | $R^2$ |
| Roseau                  | 3,7821                           | 2,6113   | 0,950 | 0,003       | 0,465 | 0,974 |
| Grignon d'olives        | 5,9594                           | 0,8526   | 0,944 | 0,001       | 0,848 | 0,953 |
| Charbon commercial      | 4,5372                           | 1,9841   | 0,888 | 0,003       | 0,501 | 0,855 |

Pour les résultats expérimentaux obtenus, les charbons actifs fabriqués montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich. En effet le coefficient de corrélation trouvé avec le grignon d'olives est de l'ordre de 0,953 et de 0,974 pour le roseau. On peut dire que le modèle de Langmuir est adéquat pour décrire le phénomène d'adsorption d'acide acétique sur le charbon commercial.

### V-2-4 Etude des facteurs qui influent sur la cinétique d'adsorption

#### V-2-4-1 Effet de la concentration initiale en acide acétique sur les rendements d'élimination de ce dernier en solution synthétique.

L'influence de la concentration initiale sur les rendements d'élimination maximaux est donnée sur la figure N°30.

Les rendements maximaux des adsorbants correspondent au rendement d'élimination le plus élevé. Le rendement est défini par la relation suivante [19] :

$$R (\%) = 100 \times (C_0 - C_e) / C_0 \quad (\text{Eq.V.6})$$

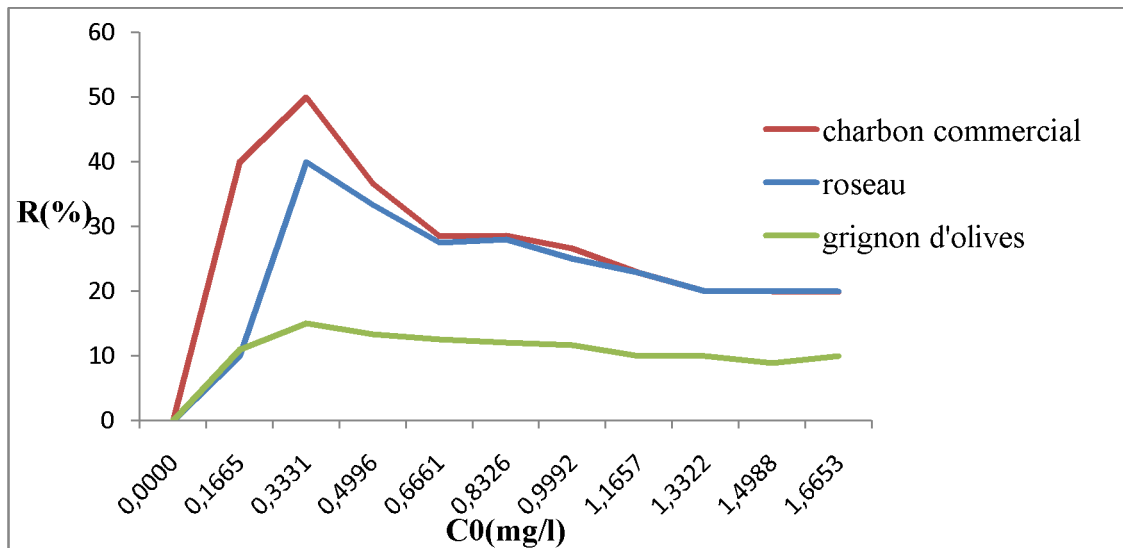
où:

$C_0$ : Concentration initiale d'acide acétique (mg/l).

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

D'après les résultats obtenus, on remarque que les rendements d'adsorption d'acide acétique sur le charbon commercial sont beaucoup plus élevés, et l'on obtient un maximum de rétention (50%) pour une concentration initiale de 0,333mg/l. Par ailleurs, on obtient un maximum de rétention (40%) pour une concentration initiale de 0,333mg/l en utilisant le roseau et (15%) en utilisant le grignon d'olives pour la même concentration.

La variation de la concentration initiale en acide acétique influe sur les rendements d'élimination qui sont excellents à une concentration initiale de (0,333mg/l) surtout avec le charbon commercial et cette grande différence due probablement à la différence de surface spécifique et l'affinité des surfaces vis-à-vis de l'acide acétique.

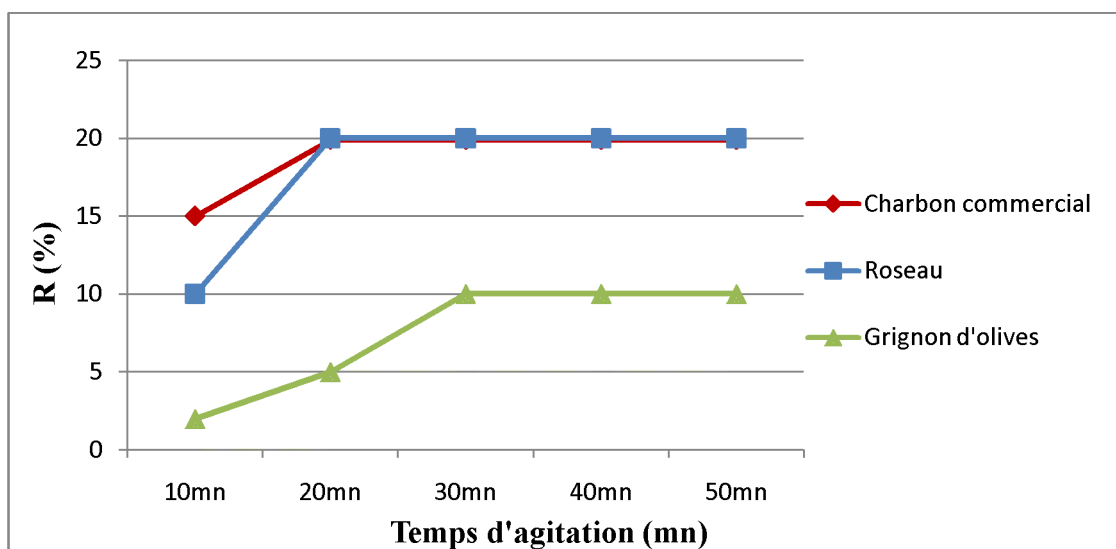


**Figure N°30 :** Effet de la concentration initiale en acide acétique sur les rendements d'élimination sur les trois charbons

### V-2-4-2 Influence de temps d'agitation

La figure N° 31, représentant l'évolution du rendement d'élimination d'acide acétique en fonction du temps, met en évidence deux parties : la première partie consiste en une adsorption rapide au bout de 20 minutes pour le charbon commercial et le roseau et 30mn pour le grignon d'olives, cette phase correspond à un transfert d'acide acétique de la phase liquide à la surface du charbon actif.

Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de l'adsorption, peut être interprété par le fait qu'au début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps [86]. La deuxième partie est plus lente, cette zone correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption. Les rendements d'élimination observés sont de l'ordre de 20% pour le charbon commercial et le roseau, et 10% pour le grignon d'olives pour une concentration en acide acétique de 0,1 mol/l.



**Figure N°31 :** Influence de temps d'agitation sur le rendement d'adsorption d'acide acétique

Les essais expérimentaux que nous avons réalisés ont été consacrés à l'élimination d'acide acétique par adsorption sur trois types de charbons actifs en poudre (roseau, grignon d'olives et charbon commercial).

Les résultats obtenus montrent que les quantités adsorbées sur le charbon commercial sont plus importantes que celles adsorbées sur le roseau et le grignon d'olives.

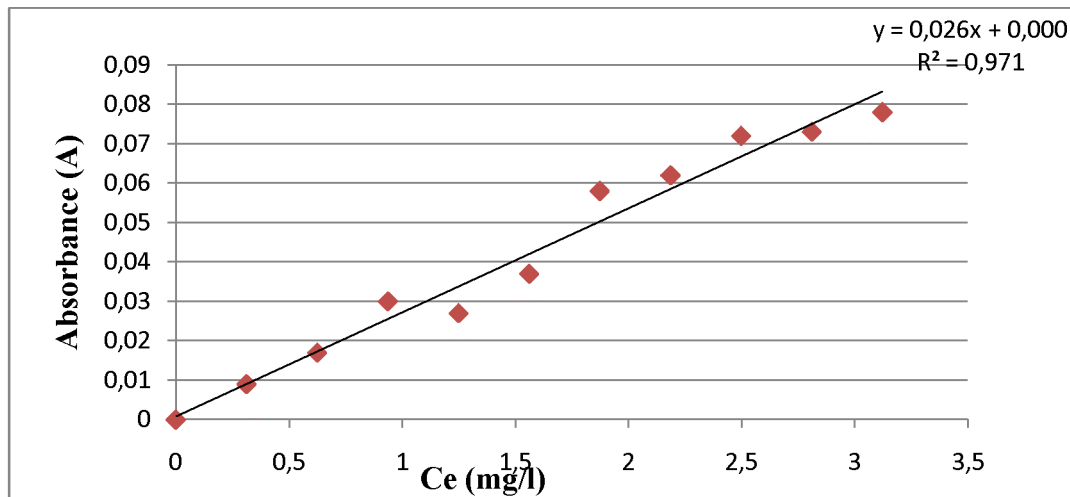
Les rendements maximaux d'adsorption d'acide acétique sur les trois charbons actifs sont de l'ordre de 50% sur le charbon commercial, 40% sur le roseau et 10% sur le grignon d'olives.

Le mode d'adsorption sur les charbons actifs fabriqués (roseau et grignon d'olives) suit le modèle de Freundlich. Ce qui confirme la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant. Par conséquent, le charbon est un adsorbant microporeux et l'adsorption se fait en multicouche, et le modèle de Langmuir est adéquat pour l'adsorption d'acide acétique sur le charbon commercial qui nous renseigne sur la nature et la texture de la surface du solide qui serait homogène, L'adsorption se fait en monocouche [71].

### V-3 Cinétique des essais d'adsorption du méthanol sur les trois charbons actifs étudiés

#### V-3-1 La courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est obtenue en faisant varier la concentration du méthanol de 0,01 à 0,1 mol/l. Les mesures d'absorbance des solutions synthétiques par spectrophotométrie sont effectuées à une longueur d'onde de  $\lambda = 540$  nm par un parcours optique de 1 cm d'épaisseur. Les résultats obtenus sont présentés par la figure N°32.



**Figure N°32:** Courbe d'étalonnage du méthanol

D'après la courbe d'étalonnage :

On a  $A = aC + b$  /  $b = 0$  donc :  $A = aC$

A: c'est l'absorbance

a : est donné dans la courbe d'étalonnage ( $a = 0,026$ )

C: concentration

Donc :  $C = A/a$

### V-3-2 Détermination des isothermes d'adsorption

Les différentes expériences composant cette partie d'étude ont été suivies et contrôlées par spectrophotométrie UV-visible et dans les conditions suivantes : température ambiante  $26^\circ\text{C}$ , masse du charbon actif est de 1g, volume du méthanol = 50ml, et l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes pour le roseau, 10mn pour le grignon d'olives, 20mn pour le charbon commercial. Le développement de la quantité adsorbée sur chaque adsorbant utilisé en fonction de la concentration à l'équilibre du méthanol est présenté dans les figures N°33, N°34 et N° 35. (Voir annexe N°2)

La figure N°33 montre que la quantité adsorbée n'est pas importante pour les plus faibles concentrations en méthanol, par contre elle augmente en fonction de la concentration en solution, et on obtient une grande quantité adsorbée de 0,0196 mg/g pour une concentration à l'équilibre de 1,1538mg/l.

Dans la première partie d'isotherme donnée dans la figure N°34, on constate une faible adsorption du méthanol et à partir de la concentration de 0,6242mg/l on remarque des quantités adsorbées importantes avec les concentrations élevées.

L'isotherme d'adsorption du méthanol sur le charbon commercial illustré dans la figure N°35 montre que pour une concentration du méthanol donnée dans la solution, la quantité adsorbée

## Chapitre V : Résultats et discussions

augmente avec l'augmentation de cette concentration et on remarque des quantités adsorbées plus élevées pour les fortes concentrations et qui atteignent jusqu'à 0,0218mg/g.

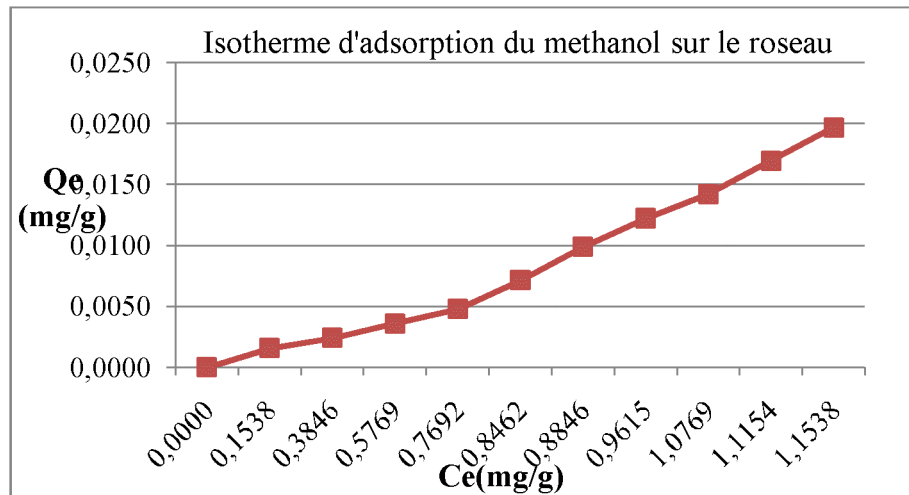


Figure N°33: Isotherme d'adsorption du méthanol sur le roseau

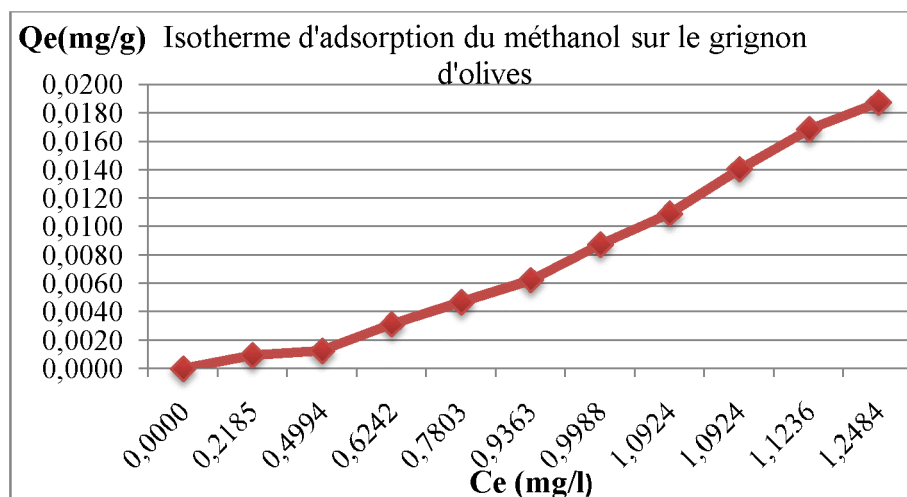


Figure N°34: Isotherme d'adsorption du méthanol sur le grignon d'olives

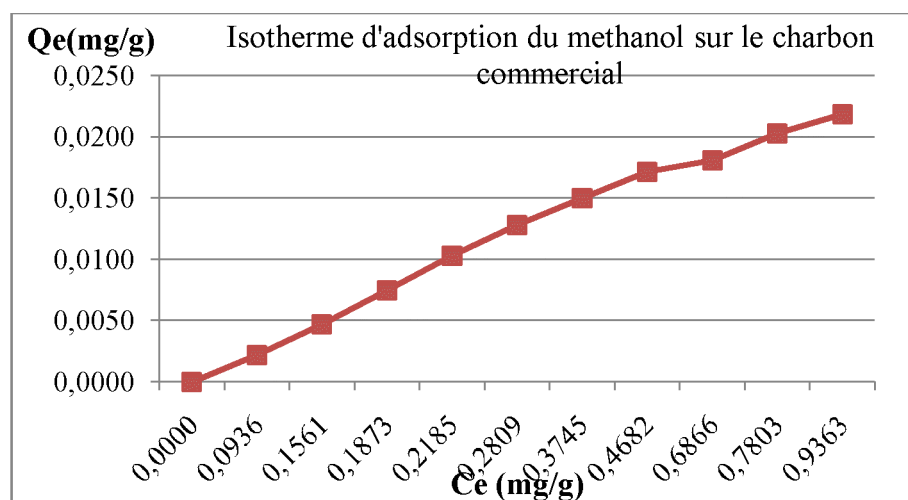
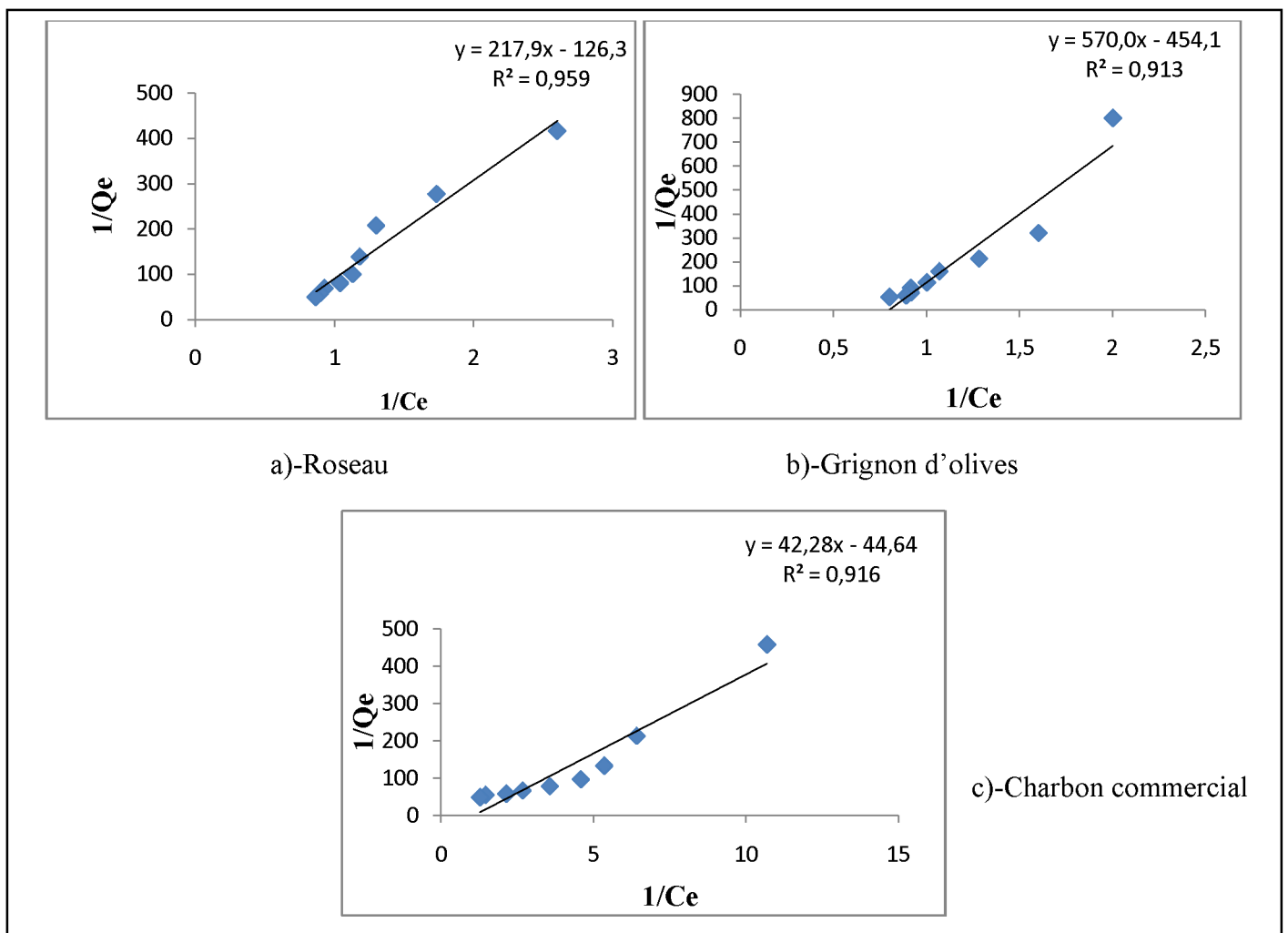


Figure N°35 : Isotherme d'adsorption du méthanol sur le charbon commercial

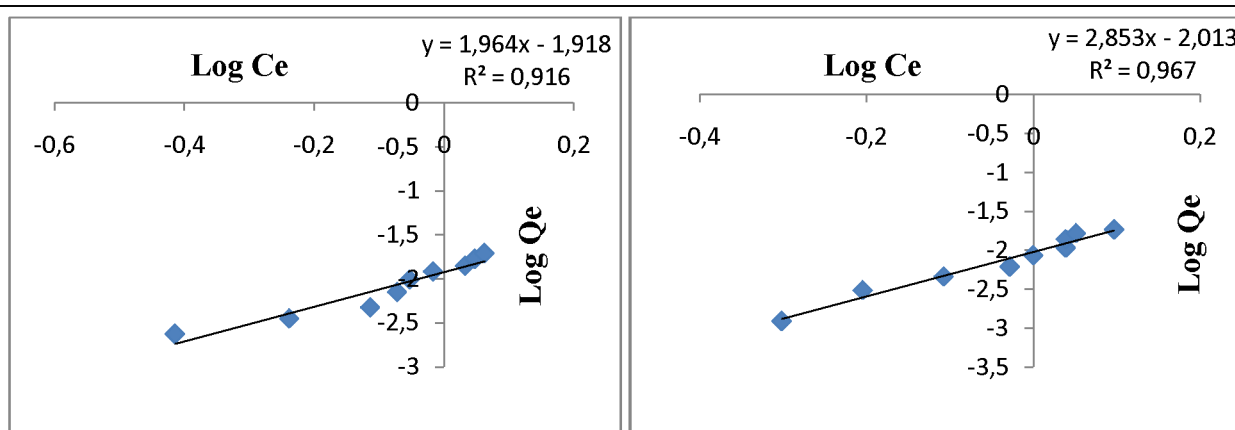
### V-3-3 Modélisation

La modélisation de ces données permet de mieux comprendre le phénomène d'adsorption. Les modèles de Langmuir et Freundlich sont utilisés et leurs linéarisations sont donnés aux paragraphes V-2-3-1 et V-2-3-2 [37], [80].

La forme linéaire des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir est donnée sur la figure N°36, alors que la linéarisation selon le modèle de Freundlich est donnée par la figure N°37.

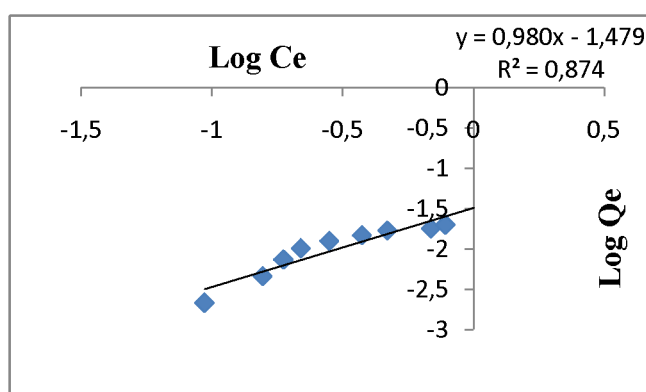


**Figure N°36:** Linéarisation des isothermes d'adsorption du méthanol sur les trois charbons selon l'isotherme de Langmuir



a)- Roseau

b)- Grignon d'olives



c)-Charbon commercial

**Figure N°37** : Linéarisation des isothermes d'adsorption du méthanol sur les trois charbons selon l'isotherme de Freundlich

## Chapitre V : Résultats et discussions

Les valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich obtenus sont reportées dans le Tableau N°14 suivant :

**Tableau N°14 :** Paramètre des modèles d'adsorption du méthanol et coefficient de détermination

| Les adsorbants utilisés | Langmuir                         |          |       | Freundlich  |       |       |
|-------------------------|----------------------------------|----------|-------|-------------|-------|-------|
|                         | $q_{\max} \times 10^{-3}$ (mg/g) | b (l/mg) | $R^2$ | $K_f$ (l/g) | 1/n   | $R^2$ |
| Roseau                  | 7,917                            | 0,580    | 0,959 | 0,012       | 1,964 | 0,916 |
| Grignon d'olives        | 2,202                            | 0,797    | 0,913 | 0,009       | 2,853 | 0,967 |
| Charbon commercial      | 22,401                           | 1,055    | 0,916 | 0,0331      | 0,980 | 0,874 |

D'après les résultats obtenus on remarque que les coefficients de corrélation des droites tracées à partir des équations linéaires de Langmuir, sont de 0,959 sur le roseau, 0,913 sur le grignon d'olives et 0,916 sur le charbon commercial (figures N°36). La comparaison avec les coefficients de corrélation (0,916, 0,967 et 0,874) des droites tracées à partir des équations de Freundlich (Figures N°37), nous renseigne sur leur mode d'adsorption. Ainsi, d'après les résultats du tableau N°14, le mode d'adsorption du méthanol sur le roseau et le charbon commercial semble correspondre à celui de Langmuir, l'adsorption se fait monocouche par contre les coefficients de détermination les plus élevés des forme linéaire des isotherme d'adsorption du méthanol sur le grignon d'olives sont obtenus par la transformé linéaire de l'équation de Freundlich ce qui convient à l'adsorption en multicouche.

### V-3-4 Rendements d'adsorption

Les résultats des rendements d'adsorption du méthanol obtenus avec les trois adsorbants sont donnés par le Tableau N°15.

Les résultats obtenus (Tableau N°15) montrent que les rendements d'élimination du méthanol, exprimés en pourcentage, restent globalement importants et dépassent les 60% pour tous les adsorbants.

Les rendements d'adsorption du méthanol varient de 38,38% à 63,03% pour l'adsorption sur le roseau et de 19,99% à 60% sur le grignon d'olives et de 69,99% à 82,50% sur le charbon commercial. Ces grandes variations du rendement, dans les trois cas, confirment l'influence significative du temps d'agitation et de la concentration initiale en méthanol sur le processus d'adsorption. On observe également que les rendements d'adsorption obtenus en utilisant le roseau comme adsorbant sont largement supérieurs à ceux obtenues avec le grignon d'olives.

## Chapitre V : Résultats et discussions

**Tableau N°15:** Evolution des rendements d'adsorption du méthanol sur les trois charbons actifs

| Ci (mg/l)              | 0,31  | 0,62  | 0,93  | 1,24  | 1,56  | 1,87  | 2,18  | 2,49  | 2,80  | 3,12  |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| R% (roseau)            | 50,70 | 38,38 | 38,38 | 38,38 | 45,78 | 52,76 | 55,99 | 56,87 | 60,29 | 63,03 |
| R%(grignon d'olives)   | 30,00 | 19,99 | 33,33 | 37,50 | 39,99 | 46,66 | 49,99 | 56,25 | 60,00 | 60    |
| R%(charbon commercial) | 70,00 | 74,99 | 80    | 82,50 | 82    | 80,00 | 78,57 | 72,5  | 72,22 | 69,99 |

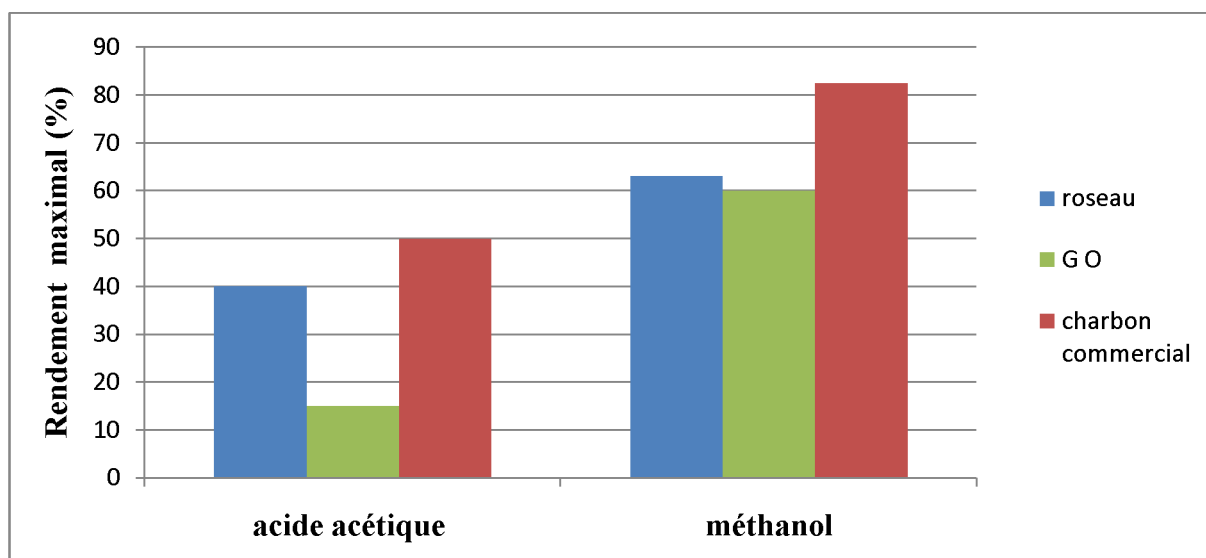
D'après nos expériences, il apparaît de façon claire et évidente que les deux charbons actifs préparés se sont avérés très efficaces mais n'adsorbent pas le méthanol avec la même capacité. L'adsorption du méthanol sur les trois charbons actifs est plus progressive et la saturation n'est pas atteinte dans la gamme de concentrations étudiée.

Les rendements d'adsorption du méthanol sur les trois charbons actifs sont très élevés ce qui confirme la capacité importante de ces adsorbants. La valeur optimale de concentration initiale de 3,12mg/l a donné un meilleur rendement de 63,03% avec le roseau, et 60% avec le grignon d'olives et une concentration de 1,24mg/l donne un rendement nettement plus élevé de 82,50% avec le charbon commercial.

### V-4 Comparaison de l'efficacité des différents charbons actifs

Lors des différentes expériences, les 3 principaux CAP ont été testés à des concentrations initiales identiques, afin de pouvoir comparer leur efficacité qu'on présente dans la figure N°38.

D'après cette figure, on remarque que les capacités d'adsorption de l'acide acétique et du méthanol sur les différents charbons actifs ne sont pas identiques et, pour une molécule donnée, les charbons n'adsorbent pas la même quantité [15]. Pour l'acide acétique, le charbon commercial et le roseau sont plus performants (50% ,40%) alors que le grignon d'olives a une faible capacité d'adsorption (15%). Pour le méthanol, les charbons actifs (roseau et grignon d'olives) ont des capacités d'adsorption voisines (63,03%, 60%) à celle de charbon commercial (82,50%). On peut dire que le roseau est un bon adsorbant par rapport au grignon d'olives.



**Figure N° 38:** Comparaison de la capacité maximale des différents CAP

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

L'objectif de ce travail est la préparation des charbons actifs, matériaux à grande capacité d'adsorption, par activation chimique en présence de l'acide phosphorique et l'adsorption de deux substances organiques dangereuses pour la santé humaine, l'eau ainsi que pour l'environnement d'une manière générale. Nous avons utilisés comme matière première pour l'obtention des charbons actifs : le roseau (ce qui est original), le grignon d'olives locale. Pour mieux apprécier l'activité adsorbante des charbons élaborés, nous les avons comparés à un charbon commercial.

A l'issue de notre travail, on peut conclure que :

1. Les essais d'adsorption effectués ont montré que les charbons actifs en poudre préparés sont des excellents adsorbants pour l'acide acétique et le méthanol, car ils sont comparables au charbon commercial. L'équilibre d'adsorption est atteint entre 10 et 30 minutes pour l'acide acétique et 10 à 20 minutes pour le méthanol. Cela montre une adsorption rapide de l'adsorbat sur l'adsorbant.
2. La cinétique d'adsorption dépend de temps d'agitation et de la concentration initiale en polluants.
3. La capacité d'adsorption du roseau commun et de grignon d'olives est clairement apparue grâce à l'exploitation des isothermes de Freundlich et de Langmuir qui sont adéquats pour modéliser ces isothermes d'adsorption.
4. Le rendement maximal d'adsorption obtenu pour l'acide acétique est de l'ordre de 40% sur le roseau et 15% sur le grignon d'olives, alors que pour le méthanol est de l'ordre de 63% sur le roseau et 60% sur le grignon d'olive.
5. les rendements d'adsorption sur le roseau sont meilleurs par rapport à ceux obtenus avec le grignon d'olives et cela grâce à la comparaison de nos charbons actifs au charbon commercial. Ce dernier donne des rendements voisins à ceux du roseau (50% pour l'acide acétique et 82,50% pour le méthanol).
6. Enfin, toutes ces observations montrent la possibilité d'utiliser le roseau commun comme adsorbant, dans des conditions économiquement acceptables et cette contribution ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation de ce matériau ou autres en les exploitant dans le domaine d'épuration des eaux usées par le procédé d'adsorption, étant donné que ce dernier est très utile pour minimiser le degré de pollution et aussi dans la purification des effluents industriels et de protection de l'environnement d'une manière générale.

*Références  
bibliographiques*

## Références bibliographiques

---

### Références bibliographiques

- [1]. ADEM (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), 2005. Pollutions olfactives. Dunod. Paris
- [2]. Aksas H. 2013, Thèse de Doctorat. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels.
- [3]. Al Mardini., 2008. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles.
- [4]. Altmeyer N, Abadia G, Schmit S, Leprince A, 1990. Risques microbiologiques et travail dans les stations d'épuration des eaux usées. INRS 14 : 34-30
- [5]. Amirouche F, Namane A, Hellal A, 2011. Cinétique de biodégradation du phénol par des bactéries autochtones librement suspendus dans un réacteur batch. Energies renouvelables 14 : 533-541
- [6]. Anonyme, 2006. De gestion des eaux de paris, Eau de paris. Conf 2006/62
- [7]. Arris S, 2008. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales
- [8]. Aussel H, Le Bacle C, Dornier G, 2004. Le point de connaissance sur les traitements des eaux usées. INRS ED 5026. Paris
- [9]. Avom J, Ketcha J, Mbadcam, M.R.L. Matip, Germain P, 2001. Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale, African Journal of Science and Technology (AJST) 2 : 1-7
- [10]. Ayari F, Srasra E et Trabelsi-Ayadi M, 2004. Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée 122 : 229-234
- [11]. Babakhouya N, 2010. Mémoire de Magister. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels.
- [12]. Badie S Girgis, Laila B Khalil, Tarek A M Tawfik, J. Chem, 1994. Activated Carbon from Sugar Cane Bagasse by Carbonization in the Presence of Inorganic Acids .Tech. Biotechnol 61: 87-92
- [13]. Bamba D, Dongui B, Trokourey A, Elogne Zoro G, Athéba G.P, Didier R, Wéber J.V, 2009. Etude comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron. J. Soc. Ouest-Afr. Chim. 028
- [14]. Barka N, 2008. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté.

## Références bibliographiques

---

- [15]. Baudu M, Guibaud G, raveau D et Lafrance P, 2001. Prediction of adsorption from aqueous phase of organic molecules as a function of some physicochemical characteristics of activated carbons, water qual. res. j 4: 631–657
- [16]. Baup S, 2000. Thèse de Doctorat. Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle : Elaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de stimuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption
- [17]. Bouacherine S, 2013. Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée
- [18]. Bouchelta C, 2003. Mémoire de Magister. Etude de l'adsorption des métaux  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$  sur charbon actif en grain. Modélisation.
- [19]. Bouchemal F, Achour S, 2007. Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. Larhyss Journal 06 : 81-89
- [20]. Bouchemal N, Merzougui Z, Addoun F, 2011. Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs a base de noyaux de datte, Journal de la Société Algérienne de Chimie 21 : 1-14
- [21]. Bougdah N. 2007. Mémoire de Magister. Etude de l'adsorption des micropolluants organiques sur la Bentonite.
- [22]. Boulkrah H, 2008. Mémoire de Magister. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants
- [23]. Campagna C, 2013. Le groupe scientifique sur l'eau, Benzène, dans Fiches synthèses sur l'eau potable et la santé humaine.
- [24]. Cardot C, 1999. Les traitements de l'eau : procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus. Elipses. Paris
- [25]. Chaabane K, Bergaoui R, Ben Hammouda M, 1997. Utilisation de différents types de grignons d'olives dans l'alimentation des lapereaux. 43
- [26]. Chitour C.E, 1992. Physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz-solide et liquide-solide. 2ème édition augmentée. Place centrale de Ben-Aknoun. Alger.
- [27]. Chouchen A, 2010. Thèse de doctorat.. Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique
- [28]. David J, 1999. Les plantes des marais et des eaux douces. Jean Paul gisserot.
- [29]. Desjardins R, 1990. Le traitement des eaux, deuxième édition revue et enrichie. Montréal
- [30]. Djadouf S, Tahakourt A, Chlouah N, Merabet D, 2011. Utilisation du grignon d'olive et foin comme ajouts dans la fabrication des briques de terre cuite. 10-051

## Références bibliographiques

---

- [31]. Djeflal L, 2008. Elimination par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région d'Annaba.
- [32]. Djilani C, Zaghdoudi R, Djazi F, Bouchekima B, 2012. Adsorption des composés organiques volatils chlorés par l'alumine et le charbon actif. *Energies Renouvelables* 15 : 407 – 415
- [33]. Dupont D, 2008. Mémoire formation environnementale. Assainissement écologique des eaux usées domestiques vers un monde de gestion durable
- [34]. Eddabra R, 2011. Thèse de Doctorat. Evaluation de la contamination bactériologique des eaux usées des stations d'épuration du grand AGADIR : isolement caractérisation moléculaire et antibiorésistance des espèces du genre vibrio.
- [35]. Fernandez Ibanez E, 2002. Thèse de Doctorat. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous
- [36]. Ferraroli J.P, 2006. Le roseau épurateur. *La fonction publique* : 661-31
- [37]. Ferreira de Oliveira T, 2011. Thèse de Doctorat. Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse.
- [38]. Ferry-Wilczek H, 2013. Connaissance de la filière des matériaux bio-sourcés pour la construction en pays de la Loire. DREAL
- [39]. Fiche de sécurité chimique, 2012. Université de Sherbrooke
- [40]. Ghali S, 2008. Mémoire de Magister. Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives, utilisés dans les traitements des eaux.
- [41]. Ghodbane I, Nouri L, Hamdaoui O, 2007. Elimination du cuivre et du cadmium par sorption sur les écorces d'eucalyptus.
- [42]. Gueye M, 2009. Synthèse et étude des charbons actif pour le traitement des eaux usées d'une tannerie, Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement
- [43]. Hannachi A, Gharzouli R, Djelouli Tabet Y, 2014. *Larhyss Journal* 19 :51-62
- [44]. Hatem R, 2007. Elimination de la pollution organique par adsorption sur charbon actif magnétisé.
- [45]. Hazourli S, 2007. Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif- exemple des noyaux de dattes. *Energies Renouvelables* 7 :187 -192
- [46]. Humphrey J L, Keller G.E II, 1997. Procédés de séparation. DUNOD, 2001 pour la traduction française. Paris
- [47]. INRS., 1997. Acide acétique, fiche toxiques N°24, 30 rue Olivier-Noyer 75680 cedex 14. Paris

## Références bibliographiques

---

- [48]. INRS, 2013. Groupe de travail, Station d'épuration des eaux usées ; prévention des risques biologiques, ED6152
- [49]. INRS, 2009. Méthanol, Institut national des recherches et de sécurité
- [50]. Keli A, Chentouf M, Ayadi M, 2009. Effet de l'incorporation des grignons d'olive non épuisés, dénoyautés et séchés dans les rations des chèvres laitières sur le niveau de production et la qualité du lait
- [51]. Kleche M, 2012 .Utilisation des systèmes biologiques dans l'épuration des eaux usées cas de la région d'Annaba.
- [52]. Koller E, 2005. Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD.
- [53]. Koller E, 2001. Aide-mémoire Génie chimique. DUNOD
- [54]. Lakhtar H, 2009. Thèse de Doctorat, Culture du *Lentinula edodes* (Berk.) Pegler sur résidus oléicoles en fermentation en milieu solide : Transformation des polyphénols des margines. Saint Jérôme
- [55]. Lamiable D, Hoisey G, Marty H, Vistelle R, 2000. Intoxication aiguë au méthanol. Rev Fr Lab 29/323 : 31-34
- [56]. Lancaster R, 1998. 700 plantes vivaces pour le jardin idéale, Solar 12, avenue d'Italie 75013 Paris
- [57]. Larakeb M, Youcef L, Achour S., 2014. Etude comparative de l'élimination du zinc par adsorption sur la goethite et sur la bentonite de Maghnia. Larhyss Journal 19 : 87-100
- [58]. Lavoie C, 2008. Rapport préparé pour le Comité interministériel du Gouvernement du Québec sur le roseau commun et pour Canards Illimités
- [59]. Lecomte M, 2008. Fiche technique. Méthanol (alcool méthylique)
- [60]. Manole Creanga C, 2007. Thèse de Doctorat. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)
- [61]. Metahri M S, 2012. Thèse de Doctorat. Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes .cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou
- [62]. Meziane S, 2013. Modélisation de la cinétique du séchage convectif du grignon d'olive. Revue des Energies Renouvelables 16 N°2 :379 – 387 379
- [63]. Mimanne G, Benhabib K, Benghalem A, 2014. Taleb S., Etude de l'adsorption de Métaux Lourds (Pb et Cd) en solutions aqueuse sur Charbon Actif et Montmorillonite Sodée de l'Ouest Algérien. Environ. Sci
- [64]. Moreau S, 2003. « L'adsorption et l'environnement ».ENS

## Références bibliographiques

---

- [65]. Noguès P, 2010. Charte de l'Environnement. La station d'épuration des eaux usées à lits plantés de roseaux : la Rhizosphère., Une technologie écologique et performante, 67 960.
- [66]. Orchidis, 2011. Fiche de données de sécurité
- [67]. Picard C, 2011. Thèse de Doctorat. Transfert de matières dans un biofilm aéré sur membrane
- [68]. Raweh S, Belghyti D, Al-zaemey A.B, El guamri Y, Elkharrim K, 2011. Qualité physico-chimique des eaux usées de la station d'épuration de la ville de S'anaa.
- [69]. Reguant J, Rinaudo M, 1999. Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale, CERMAV-CNRS, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9.
- [70]. Renou S, 2006. Thèse de Doctorat. Analyse de cycle de vie appliquée aux systèmes de traitement des eaux usées, –CNRS-UPR6811
- [71]. Reungoat J, 2007. Thèse de Doctorat. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels.
- [72]. Roussac F, Roussac A, 1994. Analyses chimiques, méthode et technique instrumentales modernes, Edition Masson
- [73]. Ruiti M, Ben Thaye B., 2015. Elimination of iron by processes of oxidation and by adsorption on coal of pine, International Journal of Innovation and Applied Studies 10: 694-700
- [74]. Sadki H, Ziat K, Saidi M, 2014. Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution). Environ. Sci. 5 2060-2065: 2028-2508
- [75]. Saggai M M, 2004. Contribution à l'étude d'un système d'épuration à plantes macrophytes pour les eaux usées de La Ville de Ouargla
- [76]. Satin M, Selmi B, 1999. Guide technique de l'assainissement. Le moniteur. Paris
- [77]. Sedira N, 2013. Mémoire de Magister. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes.
- [78]. Sekirifa M.L, Hadj-Mahammed M, 2005. Etude comparative de la capacité d'adsorption d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial. Sciences & Technologie 23 :55-59
- [79]. Sun L.M, Meunier F, 2003. Adsorption. Aspects théoriques, Les Techniques de l'Ingénieur Opérations Unitaires
- [80]. Tegguer Z, 2007. Mémoire de Magister. Contribution à l'étude de la régénération du charbon granulaire activé par désorption par Co<sub>2</sub> supercritique

## Références bibliographiques

---

- [81]. Thechnic. 2012. Fiche de donnés de sécurité, Méthanol
- [82]. Tiffon G, 1970. Le charbon, Edition PRESSES université de France.108, Boulevard Saint-Germain, Paris : 124
- [83]. Vailati S, 2003. Les plantes aquatiques, De vecchi S A paris. (2007) nouvelle édition. Paris.
- [84]. Villa P, 2003. La culture de l'olivier. Editions De Vecchi S.A .Paris
- [85]. Yahiaoui N., 2012. Mémoire de Magister. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif.
- [86]. Yeddou Mezenner N, Bensaadi Z, Lagha H. Bensmaili A, 2012. Etude de l'adsorption d'une mixture de composés biorecalcitrants en milieu aqueux. Larhyss journal 11 : 7-16
- [87]. Zeroual S, Hazourli S, Guerfi K., 2007. Caractérisation de charbon actif fabrique à base de noyaux de dattes, Sngid-07, enset-oran.
- [88]. Ziati M, Hazourli S, Cherifi M, Bouakline H, 2007. Préparation du charbon actif à partir d'un déchet végétal lignocellulosique et son application dans le traitement des eaux.

## Résumé

Notre étude s'est portée sur un procédé de traitement et de dépollution des eaux usées qui est l'adsorption, et cela par valorisation de deux sous produits naturels : le grignon d'olives et le roseau commun, ces derniers ont été utilisés comme adsorbants après une activation chimique avec l'acide phosphorique.

Les essais d'adsorption ont été réalisés sur deux substances organiques en solutions aqueuses : le méthanol et l'acide acétique, en variant deux paramètres à savoir le temps d'agitation et la concentration initiale en polluants.

Les résultats d'adsorption ont été exploités à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich et le rendement maximal d'adsorption obtenu pour l'acide acétique est de l'ordre de 40% sur le roseau, et 15% sur le grignon d'olives, alors que pour le méthanol est de l'ordre de 63% sur le roseau et 60% sur le grignon d'olive.

Nous avons constaté que les rendements d'adsorptions sur le roseau sont meilleurs par rapport à ceux obtenus sur le grignon d'olives et cela grâce à la comparaison au charbon commercial.

Ce dernier donne des rendements voisins à ceux du roseau (50% pour l'acide acétique et 82,50% pour le méthanol).

Enfin, on peut dire que ces deux adsorbants présentent l'avantage d'être à la fois peu coûteux et très efficaces dans plusieurs domaines.

**Mots clés :** Adsorption, traitement des eaux usées, charbon actif, grignon d'olives, roseau commun.

## Abstract

Our study was focused on the process of treatment and decontamination of waste water, which is the adsorption and this by the valorization of two natural by-products: olives pomace and common reed, these two last have been used as adsorbents after a chemical activation with the phosphoric acid.

The adsorption tests have been performed on two organics matters in aqueous solutions, the methanol and the acetic acid, by varying two settings which are the time of agitation and the initial concentration in pollutants.

The adsorption's results were exploited with the help of Langmuir and Freundlich models, and the maximum output of adsorption obtained for acetic acid is 40% on the reed, 15% on the olives pomace, where as for the methanol is 63% for the reed and 60% for the olives pomace.

We have noticed that adsorption's output for reed are better compared to those obtained for the olives pomace and that thanks to the comparison with the commercial coal.

This last gives us a nearby output to those of the reed (50 % for acetic acid and 82,50 % for the methanol).

Finally, we can say that these two adsorbents present the advantage to be cheap and very effective in several fields.

**Key words:** Adsorption, treatment of the waste water, activated carbon, olives pomace, common reed.