

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOU MAMMERI DE TIZI-OUZOU**



**Faculté des Sciences Biologiques
et des Sciences Agronomiques
Département de Biologie**

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Gestion des Déchets Solides

Présenté par : MAKHLOUF Thiziri

THEME

***Valorisation d'un déchet agro-alimentaire.
Application à la filtration des eaux.***

Soutenu le : 25/10/2015

Devant le Jury composé de :

Mr DERRIDJ A	Professeur	UMMTO	Président
Mr AMROUCHE T	Maitre de conférences A	UMMTO	Examineur
Mme BOURBIA S	Maitre de conférences B	UMMTO	Examinatrice
Mr HAMMOUM A	Maitre de conférences A	UMMTO	Examineur
Mr MAKHLOUF S	Professeur	UMMTO	Promoteur
Mr KADOUCHE S	Maitre de conférences A	UMMTO	Co-promoteur

Remerciement

Je tiens à exprimer mon remerciement et toute ma reconnaissance à mon encadreur, Monsieur *MAKHLOUF Saïd* Professeur à l'UMMTO de m'avoir si bien orienté et guidé avec ces conseils toujours avisé et décisifs pour l'accomplissement de ce travail.

Je remercie Monsieur *KADOUCHE Slimane*, Maitre de conférences à la Faculté des Sciences et Technologie à l'UMMTO, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de co-diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses remarques fructueuses.

Mes remerciements les plus respectueux s'adressent ;

A Monsieur *DERRIDJ A* Professeur à l'UMMTO et doyen de la faculté des sciences biologiques et des sciences agronomiques, de nous avoir fait l'honneur de présider le jury.

A Monsieur *AMROUCHE T* Maitre de conférences à la Faculté des Science Biologiques et Sciences Agronomiques à l'UMMTO pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

A Madame *BOURBIA S* Maitre de conférences à la Faculté des Science Biologiques et Sciences Agronomiques à l'UMMTO pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

A Monsieur *HAMMOUM A*, Maitre de conférences à la Faculté des Science Biologiques et Sciences Agronomiques pour avoir très aimablement accepter de faire partie de ce jury, et pour ses précieuses discussions scientifiques.

Dédicaces

A mes très chers parents

A mes frères et sœur

A toute ma famille

A mes amis

Thiziri

Sommaire

Introduction

1^{er} partie : Données bibliographique

Chapitre I : Les grignons d'olive

I.1 Définition.....	03
I.2 Différents types de grignons d'olive.....	03
I.3 Caractéristiques physiques.....	03
I.4 Caractéristiques chimiques.....	04
I.5 Quantité de grignon d'olives produite dans la wilaya de Tizi-Ouzou	05
I.6 Valorisations des grignons d'olives.....	06
I.6.1 Utilisation des grignons comme combustible.....	06
I.6.2 Utilisation des grignons en alimentation animale.....	06
I.6.3 Extraction de l'huile de grignons d'olive.....	07
I.6.4 Utilisation des grignons comme fertilisant.....	07
I.6.5 Utilisation de la coque pour la production du furfural.....	08
I.6.6 Utilisation de grignon d'olive comme adsorbant.....	08

Chapitre II : Adsorption

II.1. Définition de l'adsorption	11
II.1.1 Adsorption physique.....	11
II.1.2 Adsorption chimique.....	11
II.2 Mécanisme d'adsorption.....	11
II.3 Isothermes d'adsorption.....	12
II.4 Paramètres influençant l'adsorption	16
II.5 Types d'adsorbants.....	17

Chapitre III : Charbon actif

III.1 Définition.....	18
III.2 Origine et fabrication.....	18
III.2.1 Origine.....	18
III.2.2 Procédé de fabrication de charbon actif.....	18
III.3 Structure physique et chimique	19
III.3.1 Texture.....	19
III.3.2 La structure chimique.....	20

III.4. Principales applications.....	20
III.5 Régénération du charbon actif.....	20
Chapitre IV : Les métaux lourds	
IV.1. Source d'émission des métaux lourds.....	22
IV.2. Effet des métaux lourds.....	23
IV.3. Normes et réglementations Algérienne.....	25
IV.4. Le cuivre.....	25
IV.4.1. Origine des contaminations.	25
IV.4.2. Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement.....	25
IV.5. Le chrome.....	26
IV.5.1. Origine et contamination.....	26
IV.5.2 Effet du chrome sur la santé et l'environnement.....	27
IV.6 Les procédés d'élimination des métaux lourds	27
VI.6.1 Procédés de transfert liquide-solide.....	27
VI.6.2 Procédés de transfert membranaire	27
VI.6.3 Procédés biologiques	27

2^{eme} Partie : partie expérimentale

Chapitre V. Matériels et méthodes

V.1 Préparation de la matière première.....	29
V.2 Caractéristique de la matière première (noyaux d'olives).....	29
V.2.1 Humidité	29
V.2.2 Analyse granulométrique	29
V.2.3 Détermination de la teneur en matière minérale	30
V.2.4 La thermogravimétrie (ATG)	30
V.3 Préparation du charbon actif	30
V.3.1 Carbonisation.....	30
V.3.2 Activation chimique	31
V.4 Caractérisation de charbons actifs préparés.....	31
V.4.1. Rendement massique de la carbonisation et de la pyrolyse.....	31
V.4.2. Humidité.....	31
V.4.3 Teneur en cendre.....	32
V.4.4 Granulométrie laser.....	32

V.4.5	Mesure du PH	32
V.4.3.6	Détermination de la densité apparente.....	32
V.4.3.7	Détermination de la porosité.....	33
V.5	Caractéristiques spectrales et structurales.....	34
V.5.1	L'étude au microscope électronique à balayage (MEB).....	34
V.5.2	Analyses par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	34
V.6	Détermination de pouvoir adsorbant.....	34
V.6.1	Détermination de l'indice d'iode	34
V.6.2	Détermination de l'indice de bleu de méthylène.....	35
V.7	Etude de l'efficacité des charbons actifs dans le traitement des métaux lourds.....	36
V.7.1	L'effet du pH.....	37
V.7.2	L'effet du temps de contact.....	37
V.7.3	L'effet de la teneur initiale en métal.....	37

Chapitre VI : Résultats et discussion

VI.1	Caractéristique de la matière première (noyaux d'olives)	39
VI.1.1	Humidité.....	39
VI.1.2	Analyse granulométrique	39
VI.1.3	Détermination de la teneur en matière minérale	39
VI.1.4	La thermogravimétrie (ATG).	39
VI.2	Caractérisation physico-chimique de charbons actifs préparés.....	40
VI.2.1	Rendement massique de la carbonisation et de la pyrolyse.....	41
VI.2.2	Granulométrie laser	43
VI.4	Caractéristiques spectrale structurales.....	43
VI.4.1	L'étude au microscope électronique à balayage (MEB).....	43
VI.4.2	Analyses par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	46
VI.3	Détermination du pouvoir adsorbant.....	48
VI.3.1	Détermination de l'indice d'iode	48
VI.3.2	Détermination de l'indice de bleu de méthylène.....	48
VI.6	Etude de l'efficacité des charbons actifs dans le traitement des métaux lourds.....	49
VI.6.1	L'effet du pH.....	50
VI.6.2	L'effet du temps de contact	50
VI.6.3	L'effet de la teneur initiale en métal.....	51
	Conclusion.....	55

Liste des tableaux

Tableau 01: Caractéristique physico chimique des grignons obtenus par les différents systèmes d'extraction d'huile.....	04
Tableau 02 : Teneurs en cendres totales des composants minéraux	04
Tableau 03 : Bilan oléicole de la wilaya de Tizi-Ouzou pour la campagne (2014-2015)....	05
Tableau 04: analyse élémentaire du grignon d'olive.....	09
Tableau 05 : Les différents types d'adsorbants.....	17
Tableau 06 : diamètre des pores en fonction de leurs types selon IUPAC.....	20
Tableau 07: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement...	23
Tableau 08: Effets de certains métaux lourds sur la sante.....	23
Tableau 09 : Normes de rejet d'effluent en Algérie.....	25
Tableau 10 : Conditions opératoires des essais d'adsorption.....	37
Tableau 11: Granulométrie de noyaux d'olives.....	39
Tableau 12: Rendement massique de carbonisation et de pyrolyse des noyaux d'olives.....	41
Tableau 13: caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs préparés.....	41
Tableau 14: Attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF noyaux d'olive à l'état natif	46
Tableau 15: Attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF du charbon actif CAP.....	47
Tableau 16: Attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF du charbon actif de commerce CA.....	47
Tableau 17 : Indice d'iode des différents charbons étudiés.....	48
Tableau 18 : La concentration de bleu de méthylène après adsorption et le taux d'élimination de ce colorant sur les charbons utilisés.....	48
Tableau 19: Effet du pH sur l'adsorption du cuivre et du chrome sur le charbon actif CAC1.....	49
Tableau 20 : Effet de temps de contact sur l'adsorption des ions Cu et de Cr.....	50
Tableau 21: Effet de la concentration initiale en métal sur le processus d'adsorption.....	51
Tableau 22 : Paramètres du modèle de Freundlich et Langmuir obtenus des essais de modélisation des isothermes d'adsorption des ions Cu^{2+} et Cr^{3+} sur le charbon actif préparé CAP.....	54

Liste des figures

Figure 01: Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse.....	12
Figure 02: Représentation des différentes isothermes d'adsorption.....	12
Figure 03: Modèle d'adsorption en monocouche.....	14
Figure 04 : Modèle d'adsorption en multicouches.....	16
Figure 05 : Analyse thermogravimétrique des noyaux d'olives.....	40
Figure 06 : Répartition des particules en fonction de leur diamètre CAC.....	42
Figure 07: Répartition des particules de charbon CAP en fonction de leur diamètre.....	42
Figure 08: Répartition des particules de charbon CA en fonction de leur diamètre.....	43
Figure 09 : Photographie au MEB du CA.....	44
Figure 10: Photographie au MEB des noyaux d'olives à l'état natif	44
Figure 11: Photographie au MEB du Charbon actif CAP.....	45
Figure 12 : Photographie au MEB du CAC	45
Figure 13: Spectre infrarouge noyaux d'olive à l'état natif et du charbon actif CAP.....	46
Figure 14: Spectre infrarouge du charbon actif de commerce CA.....	47
Figure 15 : Effet du pH sur l'adsorption du cuivre et de chrome sur le CAP.	50
Figure 16: Effet du temps de contact sur l'adsorption du cuivre et de chrome sur le CAP.....	51
Figure 18 : Effet de la concentration initiale en métal sur le processus d'adsorption.....	52
Figure 18 : Isotherme d'adsorption de Cu^{2+} et Cr^{3+}	52
Figure 19 : Essai de modélisation de l'isotherme d'adsorption de Cuivre et de Chrome selon le modèle de Langmuir	53
Figure 20 : Essai de modélisation de l'isotherme d'adsorption du Cuivre et du Chrome selon le modèle de Freundlich.....	53

Le problème lié à la gestion des déchets solides représente un souci et une préoccupation pour tous les pays du monde. Notre pays, après son engagement dans la politique nationale, méditerranéenne et internationale sur le développement durable qui est apparu avec le problème du changement climatique et l'épuisement des ressources énergétiques s'est inscrit dans cette dynamique de protection de l'environnement par des programmes nationaux de gestion des déchets solides.

L'objectif ultime de la gestion des déchets solides est de réduire le volume des déchets destinés à la décharge finale pour minimiser les risques de pollution qu'ils peuvent causer pour la santé (émission de gaz toxiques, émission des lixiviats et pathogènes) et pour l'environnement (le réchauffement climatique causé principalement par les gaz à effet de serre). La gestion des déchets solides doit être guidée par les principes du développement durable : réduire, réutiliser, recycler, valoriser et éliminer. (Louai n, 2009)

La pollution des eaux et /ou des sols accidentellement et/ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (phénols, hydrocarbures, colorants, métaux lourds...) ou agricoles (pesticides, engrais...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale (Mimanne G et *al*; 2014).

Le charbon actif, qui est très utilisé dans les stations d'épuration et de traitement des eaux, est un très bon adsorbant qui peut capter plusieurs polluants tels que les matières organiques, les pesticides, les entités biologiques et les matières minérales.

L'adsorption sur charbon actif est connue comme étant l'une des meilleures méthodes de traitement des métaux lourds car celui-ci présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique.

Dans un contexte de développement durable, la valorisation des déchets en particulier ceux issus de l'industrie agro-alimentaire tels que les noyaux de dattes, les déchets de thé, la coquille de noix de coco, les noyaux d'abricot, le marc de café et noyaux d'olives fait l'objet de plusieurs recherches sur l'utilisation de cette ressource végétale comme adsorbant naturel, biodégradable, à faible coût et disponible localement.

Le grignon d'olive, un sous-produit de l'oléiculture, est rejeté en quantité importante dans la nature. Ce type de déchet possède toutes les caractéristiques propices pour la fabrication du charbon actif après traitement thermique et chimique.

Introduction

Ce travail présente un double objectif; trouver d'une part un moyen de valoriser un sous-produit de l'industrie agro-alimentaire qui est le grignon d'olive, et d'autre part utiliser ce dernier dans la filière de traitement des eaux chargées en métaux lourds, en particulier le chrome et le cuivre.

Cette étude est structurée en deux grandes parties. La première est consacrée à une revue bibliographique exhaustive sur le grignon d'olive, l'état de l'art sur le phénomène de l'adsorption par le charbon actif et les généralités sur les métaux lourds. La deuxième constitue la partie essentielle de notre travail. C'est la partie expérimentale dans laquelle sont présentés les différents équipements et techniques utilisés, les résultats obtenus ainsi que la discussion et commentaires sur ces résultats.

En plus de sa production principale, qui est l'huile d'olive (l'huile d'olive et l'huile de grignon), l'industrie oléicole génère deux types de sous-produits : l'un liquide (les margines) et l'autre solide (les grignons).

I.1 Définition

Les grignons ou résidus solides sont constitués de la pulpe, de noyaux et de tégument d'olive avec un niveau d'humidité qui oscille entre 25-40% et une teneur en gras d'environ 3-7%, selon le procédé d'extraction utilisé (Anonyme 1).

I.2 Différents types de grignons d'olive

On définit les différents types de grignons, selon le traitement technologique utilisé (Anonyme 4).

I.2.1 Le grignon brut : c'est un résidu de la première extraction de l'huile d'olive entière, ses teneurs en eau (24%) et en huile (9%) sont relativement élevées, ce qui favorise son altération rapide à l'air libre.

I.2.2 Le grignon épuisé : c'est le résidu obtenu après déshuilage du grignon par un solvant qui est généralement l'hexane.

I.2.3 Le grignon partiellement dénoyauté : il résulte de la séparation partielle du noyau de la pulpe, par tamisage ou par ventilation forcée.

- 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.

I.2.4 Pulpe d'olive : c'est la pâte obtenue lorsque le noyau a été préalablement séparé de la pulpe à l'extraction de l'huile. Elle est riche en eau (60 %) et de conservation très difficile.

I.3 Caractéristiques physiques

La composition des grignons dépend du système employé lors de l'extraction de l'huile d'olive. Le tableau 1 montre une analyse des grignons obtenus lors de l'extraction de l'huile d'olive suivant trois méthodes différentes:

Tableau 01: Caractéristiques physico-chimiques des grignons obtenus par différentes méthodes d'extraction d'huile (Chimi, 2006).

Déterminations	Décanteur à deux phases	Décanteur à trois phases	Système super presse
Quantité (kg /100kg d'olive)	75,5	57,5	45,5
Humidité (%)	57,3	55,4	35,5
Huile (%)	3,5	3,6	6,8

I.4 Caractéristiques chimiques des grignons

La composition chimique des grignons d'olive varie dans de très larges limites selon le stade de maturité, le procédé de l'extraction de l'huile, l'épuisement par les solvants (Nefzaoui ,1987).

I.4.1 La teneur en cendres : la teneur en cendres est normalement faible (3 à 5 %). Les teneurs élevées qu'on rencontre sont dues à l'absence de lavage et à la présence des olives ramassées à même le sol. Les composants minéraux ainsi que leurs teneurs respectives en % de cendres totales, selon DONOSA ARCE (1986), cité par Moussaoui (2007), sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau 02 : Teneurs en cendres totales des composants minéraux.

K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe	P ₂ O ₅	SO ₄	Cu	Zn	Mn
12,4	0,40	1,20	8,50	1,90	2,70	1,30	0,44	0,33	1,08

I.4.2 La teneur en matière azotée : elle varie mais pas fortement, elle est en moyenne de l'ordre de 10 % mais la plus grande partie se trouve liée à la fraction pariétale qui reste dès lors peu disponible (Nefzaoui, 1991).

I.4.3 La teneur en matière grasse : elle est relativement élevée et varie principalement selon le procédé technologique employé. L'épuisement, opération économiquement indispensable, permet d'avoir un produit dont la teneur en matière grasse oscille entre 3 et 4 % de la matière sèche. Ces matières grasses sont composées principalement d'acides oléiques (84 %), stéarique, palmitique, myristique et linoléique.

I.4.4 La teneur en cellulose brute: elle est relativement élevée (32 à 47%) et le tamisage la réduit à des valeurs de 14 à 26 %. Une analyse plus poussée de la fraction fibreuse nous permet de constater que les grignons ont des teneurs élevées en constituant pariétaux et surtout en lignine (fraction indigestible). Le tamisage réduit la teneur de toutes les fractions fibreuses et en particulier la lignine et la cellulose.

La fraction pariétale des grignons est caractérisée par une forte teneur en lignine (acide détergent lignin) qui monte jusqu' à 30 % du total des fibres.

I.4.5 Teneur en composés phénoliques : la teneur en composés phénoliques du grignon ne dépasse pas 1 % de la matière sèche. Cela est due au fait que les polyphénols de l'olive sont éliminés dans l'huile et les margines durant la trituration (Nefzaoui, 1991).

1.5 Production de grignon dans la wilaya de Tizi-Ouzou (2014-2015)

Le massif kabyle, avec 90 % des plantations d'oliviers est le noyau de la production oléicole algérienne (Rebbour, 2009). L'olivieraie de la wilaya de Tizi-Ouzou s'étale sur une superficie de 35 608.20 ha. Cette région dispose de 475 huileries dont 350 traditionnelles, et 29 semi-automatiques et 96 automatiques pour la campagne 2014/2015. La production d'olives a atteint 382 457 quintaux et celle de l'huile 75 862 hectolitres, correspondant à un rendement de 18 litres/quintal.

Tableau 03 : Bilan oléicole de la wilaya de Tizi-Ouzou pour la campagne (2014-2015) (Anonyme 3).

Superficie (ha)	Production d'olive (Qx)	Trituration			
		Rendement d'huile (L/Qx)	Production d'huile (hl)	Quantité estimée en grignon d'olive (Qx)	Quantité estimée en margine (hl)
35608.20	382457	18	75862	114737,10	152982,80

Impacts sur l'environnement

- De grandes quantités de grignons sont rejetées dans la nature et sont source de pollution, parce qu'ils sont contaminés par des champignons (moisissures) ou par des substances toxiques rejetées dans l'environnement.

- Les toxines fongiques ou les composés polyphénoliques qui résistent à la dégradation bactérienne peuvent alors se transformer en lixiviat, menaçant ainsi la santé humaine et environnementale (le sol, les eaux superficielle et souterraines).
- Les grignons contiennent encore de la matière grasse, ce qui les rend inflammables et peuvent provoquer ou déclencher des incendies.
- Une mauvaise combustion des grignons à l'air libre émet des odeurs nauséabondes et des gaz toxiques tels que les NOx et les SOx qui provoquent les pluies acides une fois dans l'atmosphère.

1.6 Valorisation du grignon d'olive

La valorisation constitue une source potentielle de revenus complémentaires susceptibles de contribuer à l'amélioration de la rentabilité des exploitations oléicoles. Pour cela, différents travaux ont été effectués dans le domaine de la valorisation des graines oléagineuses et des grignons d'olive.

1.6.1 Utilisation comme combustible

C'est l'application la plus courante dans la majorité des pays producteurs de l'huile d'olive. Traditionnellement, le grignon est utilisé à l'échelle domestique ou dans les huileries pour la production de chaleur lors du processus d'extraction. De nos jours, il trouve des applications comme combustible dans les chaudières centrales et à lit fluidisé pour générer de l'énergie électrique (Amerni, 2010).

Le grignon d'olive est un combustible de valeur calorifique moyenne (2950 kcal/kg), apportée principalement par la coque qui représente 60% du total du grignon brut. La pulpe n'apporte que peu de calories (1400 kcal/kg) (Nefzaoui, 1991).

1.6.2 Utilisation du grignon d'olive en alimentation animale

Plusieurs auteurs (Loussert et Brousse, 1978 ; Nefzaoui, 1985) s'accordent pour souligner que la consommation des grignons d'olives (bruts) peut occasionner chez l'animal un ralentissement de la croissance, conséquence d'une mauvaise utilisation digestive et métabolique.

Les grignons ne contiennent probablement pas de substances toxiques ou inhibitrices. Leurs mauvaises utilisations digestives et métaboliques seraient principalement dues à leurs forts

degrés de lignification et aux processus technologique d'extraction de l'huile (les grignons subissent des échauffements souvent élevé). Des traitements physiques (tamisage), chimiques (la soude, l'ammoniac, l'urée et au carbonate de sodium) et biologiques (ensilage et culture de champignons) peuvent améliorer la valeur alimentaire du grignon d'olive.

I.6.3 Extraction de l'huile à partir du grignon d'olive

Après extraction, les grignons d'olive renferment encore une quantité d'huile non négligeable (Moussaoui, 2007).

Les grignons ont un débouché important dans l'industrie agroalimentaire, par l'extraction de l'huile résiduelle à l'aide d'un solvant. Celle-ci est notamment constituée de la fraction lipidique contenue dans les grignons d'olives mais aussi des graisses finement émulsionnées ou liées par des énergies d'interface (tension superficielle), inaccessibles par la pression ou la centrifugation. Cette « huile de grignon d'olive brute », extraite grâce à des solvants, doit ensuite être raffinée pour conduire à la catégorie « huile de grignon raffinée » que l'on assemble habituellement avec de « l'huile de grignon vierge » afin de produire de « l'huile de grignon », huile alimentaire bon marché. Cette huile de grignon d'olive est également utilisée dans la fabrication du savon. Les coûts de transport, la production de grignon à haute teneur en eau, issue de l'extraction par centrifugation, l'intérêt limité du marché pour l'huile de grignon, ont réduit la rentabilité du sous-produit et conduit, dans de nombreuses huileries, à rechercher d'autres débouchés (Djanoun).

I.6.4 Utilisation du grignon comme fertilisant (compostage des grignons)

L'épandage direct du grignon comme fertilisant est à éviter car le grignon d'olive est difficilement dégradable à cause de sa richesse en lignine et à sa phytotoxicité (Anonyme 2).

Pour pouvoir l'utiliser comme fertilisant, il est recommandé de lui faire subir un compostage qui génère une matière organique stabilisée non phytotoxique (Amarni, 2010).

Les sous-produits oléicoles sont à mélanger à des matières structurantes tels que les déchets verts broyés, fumier, dès la formation de l'andain, dans l'objectif d'améliorer la porosité du mélange et créer ainsi des conditions d'aérobiose (Anonyme 2).

Le compostage se fait pendant la campagne oléicole où les grignons sont disponibles, dans une plate-forme préférentiellement en béton couverte en plastique pour améliorer les conditions de compostage (humidité et température). Les grignons sont disposés sous forme

d'andins (hauteur de 1 à 1,5 m et une largeur de 3 m). La durée de compostage est de deux à trois mois.

I.5.5 Utilisations de la coque pour la production du furfural

Le grignon est composé en grande partie par des débris de coque qui sont constitués de lignine, de cellulose et de pentosane (Nefzaoui ; Zaidi, 1987).

Les informations dignes d'intérêt sont celles relatives à l'industrie du furfural. Les pentosanes sont des hydrates de carbone complexes (hémicelluloses) qui, par hydrolyse, produisent des pentoses et, par déshydratation ultérieure, produisent le furfural. La coque séparée des grignons a un contenu en pentosanes de 26 % qui représente 15 % de furfural de la matière première humide. Le traitement de la matière première se fait dans un digesteur où la coque subit l'action d'un catalyseur, principalement des acides inorganiques, bien qu'il y ait quelques procédés dans lesquels l'hydrolyse se fait sans catalyseur, et à une pression variable de 7 à 10 kg/cm². Le furfural formé dans les digesteurs est entraîné par un courant de vapeur et introduit dans une colonne de rectification. Dans la même réaction, l'acide acétique et le méthanol sont produits.

Le procédé d'obtention du furfural peut être continu ou discontinu. La principale difficulté de ce procédé reste le prix de la coque (coût de la séparation, utilisation concurrentielle comme combustible...etc.) (Nefzaoui, 1987).

I.5.6 Utilisation du grignon comme adsorbant

Les charbons actifs commerciaux, principaux adsorbants utilisés dans le traitement des eaux, sont relativement chers et par conséquent peu accessibles à grande échelle. Au cours des récentes décennies, Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants à faible coût disponible localement, adsorbant biodégradable fabrique à partir des ressources naturelles. En effet, d'énormes quantités de de grignons d'olive sont généralement disponibles au niveau des exploitations. La préparation du charbon actif à partir du grignon d'olive a fait l'objet de plusieurs recherches.

L'analyse élémentaire des grignons, rapportée dans le tableau ci-dessous, nous permet de constater que sa teneur en carbone se situe dans l'ordre de grandeur de matière ligno-cellulosique couramment utilisée comme précurseur de charbon actif.

Tableau 04: Analyse élémentaire du grignon d'olive (GHARIB et *al*).

Elément	C	H	N	O
% massique	47,30	6,10	0,08	46,58

❖ **Résultats de quelques recherches sur l'utilisation des noyaux d'olives comme adsorbant :**

Najar-Souissi S et *al* ; ont préparé un charbon actif à partir des grignons d'olive, par voie mixte à l'acide phosphorique et à la vapeur d'eau, pour l'adsorption du phénol et de 2-nitrophénol en solution aqueuse.

Les résultats d'étude montrent que les isothermes d'adsorption des constituants purs présentent les mêmes allures alors que le 2-nitrophénol (2-NP) est mieux adsorbé que le phénol. Les isothermes d'équilibre d'adsorption d'un soluté (phénol ou 2-NP) en présence d'une concentration initiale fixe de l'autre soluté présentent des allures similaires que celles relatives aux constituants purs. Quant à la quantité adsorbée, la présence du phénol dans le mélange 2-NP-phénol n'a pas un effet très important sur l'adsorption de 2-NP. Cependant la présence de 2-NP dans le mélange phénol-2-NP gêne énormément l'adsorption du phénol.

En 2009 BEN YAHIA et col ; ont travaillé sur le stockage du butane commercial par un charbon actif préparé à partir des grignons d'olive par un procédé chimique. Cette étude est effectuée en lit fixe dans des conditions d'isothermes. Selon des cycles successifs d'adsorption-désorption (17 cycles) sous une pression située entre 3 et 4 bars et à 303 K. La valeur de la capacité volumique de stockage est atteint 70 V/V avec une efficacité de désorption quasiment totale au-delà du 13^{ème} cycle pour une température de l'ordre de 363 K. Dans une deuxième série d'expériences, le charbon actif est chargé par du méthane pur à 303 K, sous des pressions allant de 3 à 10 bars. Après six cycles d'adsorption-désorption, pratiqués sur du CA préalablement régénéré sous vide à 473 K, effectués sous 3 bars, une capacité volumique stable de 80 V/V sans perte d'efficacité. L'augmentation de la pression de stockage jusqu'à une pression de 10 bars s'est traduite par un saut dans la capacité d'adsorption à plus de 150 V/V. La pureté du gaz hydrocarbure stocké assure une efficacité d'adsorption presque totale. Ces résultats confirment que ce charbon actif granulaire à base du grignon d'olives est un support potentiel pour le stockage des gaz hydrocarbures légers à usage véhiculaire.

En 2000, Kadirvelu et col ; ont étudié l'adsorption des métaux lourds (Hg, Pb, Cd, Ni, et le Cu) sur un charbon activé, préparé à partir des noyaux d'olives par une activation chimique. Ils ont montré que 73 % des ions Cu^{2+} , 100 % des ions Hg^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+} , 92% de Ni^{2+} ont été éliminés pour des pH respectifs 5, 3.5, 4, 4 et 3.5. Les isothermes sont de type I.

En 2001, Khalil. B et col ; ont préparé un charbon actif à partir des noyaux d'olives en utilisant deux méthodes : la première est chimique qui repose sur l'imprégnation des noyaux dans H_3PO_4 , suivie d'une pyrolyse de 300-700°C, la deuxième est la méthode physique qui passe par une pyrolyse avec de la vapeur (d'eau ou de CO_2) à compléter à 600-700°C, suivie d'une activation à la vapeur à 850°C. Les charbons activés obtenus sont utilisés pour la décomposition de H_2O_2 . Les résultats montrent que la préparation des charbons actifs par la méthode physique est la plus efficace, vu qu'elle donne une meilleure décomposition.

En 2002, Fernandez a préparé deux charbons provenant de deux matériaux de déchets végétaux différents, durs (noyaux d'olives) et mous (les pulpes de pommes). Le but était de déterminer les principales caractéristiques des charbons préparés, puis de les utiliser dans la purification des eaux contaminées par les phénols. Les résultats ont montré que les isothermes d'adsorption obtenues sont de type I et que les charbons de noyaux d'olives ont une capacité d'adsorption plus élevée que celles des pulpes de pommes.

En 2008, Ghali a préparé un matériau riche en carbone, à partir des noyaux d'olives qui ont subi un traitement chimique en les imprégnant dans H_2O_2 , de concentration de 75%, pendant 24 heures, puis carbonisés et les utiliser comme adsorbants pour la purification des eaux chargées en cadmium. L'étude a montré une efficacité d'adsorption remarquable, l'équilibre est atteint au bout de quelques minutes et augmente avec la concentration initiale de cadmium. Les résultats d'adsorption obtenus donnent des isothermes d'adsorption de type I

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés comme par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, dans les applications environnementales et pharmaceutiques...etc (Ghali, 2008).

II.1 Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaze pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption (Benamraoui).

II.1.1 L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 kcal/mol.

II.1.2 L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (la liaison physique est plus faible). La physisorption est rapide et réversible.

II.2 Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse

C'est un transfert d'une phase aqueuse contenant l'adsorbat vers une phase solide

avec rétention des solutés à la surface du charbon actif dénommé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes principales (CARDOT, 1999).

Etape 1: Transfert de la particule : **Très rapide**

Etape 2: Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du charbon : **Rapide**

Etape 3: Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration : **Lente**

Etape 4: Adsorption dans un micropore : **Très rapide**

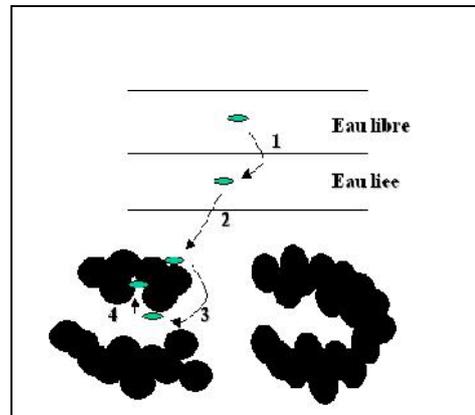


Figure 01: Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse

II.3 Les isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante (Metidji, 2014).

II.3.1 Classifications des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et coll. (MANOLE CREANGĂ, 2007) en quatre principales classes (figure 02). Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation.

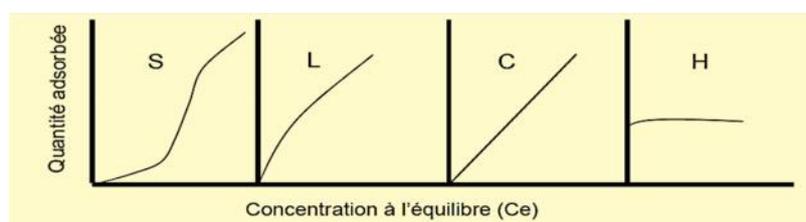


Figure 02: Représentation des différentes isothermes d'adsorption (d'après Gilles et al ; 1960).

S : Sigmoïde ; **L** : Langmuir ; **H** : Haute affinité ; **C** : partition Constante

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.

- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.

- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement en surface.

- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

Classe L : Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure que l'adsorption progresse.

Classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

Classe H : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

Classe C : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

II.3.2 Modèles d'isothermes

❖ Modélisation mathématique du phénomène d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e .

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante (Sedira, 2013).

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

$$Q_e = \frac{X}{m} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

Sachant que :

Q_e : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

C_0 : Concentration initiale du soluté ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_e : Concentration du soluté adsorbé à l'équilibre (mg.L^{-1})

V : Volume de la solution (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

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

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. Parmi les modèles les plus répandus, on distingue :

II.3.2.1 Isotherme de LANGMUIR

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir.

Les hypothèses initiales sont :

- le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée;
- tous les sites actifs sont identiques;
- les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) ;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

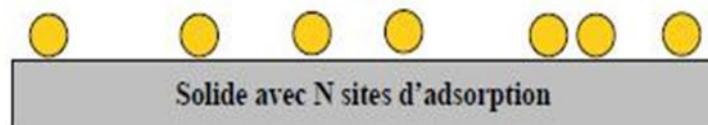


Figure 03: Modèle d'adsorption en monocouche (Salsi, 2002).

L'isotherme de Langmuir est décrite par la relation suivante (Al Mardini, 2008) :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (l/mg)

Des développements de l'équation conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir dont deux sont couramment utilisées :

Langmuir I :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot C_e \cdot q_m}\right)$$

Langmuir II :

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right)$$

Ce modèle est caractérisé par un paramètre d'équilibre R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

$R_L = 0$: adsorption irréversible;

$0 < R_L < 1$: adsorption thermodynamiquement favorable;

$R_L = 1$: adsorption linéaire (du type C);

$R_L > 1$: adsorption thermodynamiquement défavorable.

II.3.2.2 Isotherme de FREUNDLICH

Le modèle simple et empirique de Freundlich, (VAN BEMMELEN, 1888 ; FREUNDLICH, 1909) est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées. Il repose sur l'équation empirique suivante (Al Mardini, 2008) :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n$$

K_F : constante de Freundlich, relative à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{1-n} \text{l}^n \text{g}^{-1}$).

n : constante de Freundlich, relative à l'intensité de l'adsorption.

L'équation de Freundlich est plus exploitée sous sa forme logarithmique :

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e$$

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^n}$$

Il est généralement admis que :

$n < 1$: adsorption thermodynamiquement favorable ;

$0,1 < n < 0,5$: bonne adsorption.

$0,5 < n < 1$: adsorption modérée.

$n = 1$: adsorption linéaire (du type C).

$n > 1$: adsorption faible.

II.3.2.3 Isotherme de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER)

L'isotherme de BET, proposée en 1938, repose sur les hypothèses suivantes :

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

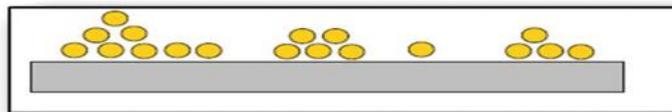


Figure 04 : Modèle d'adsorption en multicouches (Salsi, 2002).

II.4 Paramètres influençant le processus d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est influencé par les paramètres suivants (Chaouch, 2014):

II.4.1 Paramètres liés à l'adsorbant

La capacité d'adsorption croît en sens direct avec la surface spécifique de l'adsorbant. La cinétique du processus est influencée par la taille des pores, leurs formes et leurs distributions.

II.4.2 Paramètres liés à l'adsorbat

L'effet de la nature de l'adsorbat sur le processus d'adsorption est décrit par les règles suivantes :

- Règle de *Lune Delius* : « moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée ».
- Un adsorbat polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant selon lequel est plus polaire.
- De façon générale, un adsorbat neutre est mieux adsorbé qu'un adsorbat ionisé.

II.4.3 Paramètres liés à la physico-chimie de la solution

Le phénomène d'adsorption est influencé par les paramètres physico-chimiques ci-dessous:

- **La température** : l'adsorption physique est exothermique. Le taux d'adsorption est de ce fait meilleur à basse température. Lorsque la chimisorption est endothermique, une température élevée est favorable pour le déroulement du processus.
- **Le pH** : toute variation de pH en faveur d'une diminution de la solubilité de l'adsorbat dans un solvant donné produira un accroissement du taux d'adsorption.

II.5 Types d'adsorbants

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

Tableau 05 : Les différents types d'adsorbants (Moreau, 2003).

Types d'adsorbants	Caractéristiques	
	Origine (précurseur)	Méthodes d'obtention et principales caractéristiques
Les charbons actifs	- Charbon ou matériau végétal.	- Préparé par pyrolyse. - Plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement.
Les zéolites	- Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$. (M est un métal alcalin ou alcalinoterreux, n 1)	- Cristaux de synthèse - Plus de 100 espèces. - différentes par la valeur de n et la structure cristallographique.
Les alumines activées	$Al_2O_3, 0,5 H_2O$.	- Produit de synthèse. - Surface couverte de groupement AlOH. - Adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - Adsorbant amorphe, moyennement polaire et hydrophiles - Surface spécifique 150 à 300 m ² /g
Les gels de silice	$(SiO_2)_n, (H_2O)_x$	- Procédé hydrothermale, (formation du $[Si(OH)_4]$ puis polycondensation progressive) - Surface couverte de groupements SiOH. - Adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - Surface spécifique 350 à 800 m ² /g
Les argiles activées	Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes	- Produit naturel, utilisés surtout pour le séchage. - Structure cristalline différente de celle des zéolithes.

Les charbons actifs, principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux, présentent de nombreux avantages. Ils permettent l'élimination d'une large gamme de polluants organiques et inorganiques tels que les différents types de colorants, les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les détergents ...etc. Malgré leur excellent pouvoir adsorbant, leur utilisation est habituellement limitée à cause de leur coût élevé (Bensaha, 2010). Les recherches actuelles sont axées sur l'élaboration des adsorbants à faible coût disponible localement, adsorbants naturels et biodégradables facilement accessibles et qui puissent satisfaire nos besoins de traitement des eaux usées.

III.1 Définition

Le charbon actif, en grains ou en poudre, est un matériau connu pour ses propriétés absorbantes. Il est utilisé depuis longtemps dans l'industrie pour l'épuration de fluides ou dans l'industrie chimique pour ses capacités de catalyse. Sa porosité et sa chimie de surface est à l'origine de son fort pouvoir adsorbant. Le Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (C.E.F.I.C) donne la définition suivante pour les charbons actifs : « ce sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ces matériaux, issus d'un procédé industriel, peuvent adsorber une large variété de substances, c'est-à-dire qu'ils sont capables de fixer des molécules sur une surface interne. Ils sont par conséquent appelés adsorbants » (Sekirifa, 2013).

III.2 Origine et fabrication

III.2.1 Origine

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs. Ils sont généralement obtenus à partir du bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe...etc. La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un essor important. L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets (Manole, 2007).

III.2.2 Procédé de fabrication du charbon actif

La matière première est transformée en charbon actif en moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation.

❖ Carbonisation

Après séchage de la matière première, on procède à la carbonisation sous atmosphère contrôlée à 400-600 °C pendant 5 à 6 heures. Elle a pour but d'éliminer les matières organiques volatiles emprisonnées dans le squelette carboné (Moletta, 2006).

❖ Activation

L'activation a pour but de développer le système poreux, il existe deux procédés d'activation :

- **Activation physique** : elle se fait à 800-1000°C sous atmosphère hautement contrôlée, en présence de dioxyde de carbone et de vapeurs d'eau.
- **Activation chimique** : elle met en jeu un agent chimique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles. La carbonisation et l'activation se font en une seule étape à une température comprise entre 400 et 600 °C en présence d'un catalyseur (H_3PO_4 , $ZnCl_2$...etc).

III.3 Structure physique et chimique

III.3.1 Texture

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 ordonnés en hexagones réguliers (CARDOT, 1999)

De par sa fabrication, le charbon actif développe une surface interne importante propice à l'adsorption de molécules. Les principales grandeurs caractéristiques sont sa surface spécifique et sa porosité (Moletta, 2006).

- **La surface spécifique** : est la caractéristique essentielle pour permettre l'adsorption des solutés ; elle est déterminée expérimentalement en se basant sur le modèle Brunauer-Emmet-Teller (1938). Cette méthode BET consiste à quantifier la surface accessible par les molécules d'un gaz (argon ou azote) dans les pores du charbon actif. Cette surface spécifique peut aller de 700 à 2000 m^2g^{-1} selon le degré d'activation.
- **La porosité** : la porosité d'un charbon actif se définit par son volume poreux et par sa distribution poreuse. Les pores peuvent être classés selon leur diamètre, en trois catégories : micropores, mésopores, macropores (tableau 06).

Tableau 06 : diamètre des pores en fonction de leur types selon IUPAC (international of Pure And Applied Chimestry, 1972).

Diamètre en A°	Dénomination
< 500	Macropores
20 - 500	Mésopores
< 20	Micropores

$$1\text{A}^\circ = 10^{-10} \text{ m} = 0,1\text{nm}$$

Ce sont surtout les micropores qui sont à l'origine de la surface développée importante et donc de l'adsorption. Ils représentent environ 60 à 90% de l'aire massique. La distribution poreuse d'un charbon va régir l'adsorption des molécules conformément à leurs dimensions.

Le type de procédé utilisé pour la fabrication du charbon va avoir un rôle important sur la structure poreuse du charbon. Par exemple, le procédé ne donne pratiquement pas de macropores (rayon supérieur à 10^4 A°).

III.3.2 La structure chimique

La structure chimique du charbon actif résulte de l'existence d'hétéroatomes (l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore). Ils forment des groupes organiques fonctionnels (acides ou basiques). Ces fonctions interviennent dans le caractère hydrophile du charbon actif.

III.4 Principales applications

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 on peut citer : le traitement des eaux potables, résiduaires et industrielles ou qu'il s'agisse d'éliminer les odeurs et les goûts désagréables ainsi que les micropolluants (Bouchelta, 2003).

III.5 Régénération du charbon actif

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le charbon actif se sature progressivement et finit par ne plus pouvoir fixer des molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparait donc important de pouvoir régénérer

de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant. Il existe un certain nombre de techniques de régénération : thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvants, par fluide supercritique ou par décomposition des adsorbants par des agents oxydants ou réducteur) (Ayrat, 2009).

Les métaux lourds sont naturellement présents dans tous les compartiments de l'environnement. La présence des gisements métallifères contribue à la contamination métallique. Néanmoins, l'essentiel provient des apports d'origines industrielles. Certains éléments métalliques sont essentiels pour un grand nombre d'organismes vivants en faible quantité et toxiques à des doses importantes tels que le Cuivre, le Fer, le Zinc, le Sélénium et d'autres n'ont aucune utilité pour l'homme comme le Plomb, le Mercure, l'Arsenic

IV.1 Source d'émission des métaux lourds

Les ions métalliques présents dans l'environnement peuvent provenir de deux sources principales (Boukrah, 2008) :

IV.1.1 Source naturelle

- L'activité volcanique terrestre et sous-marine,
- L'altération des continents,
- Les incendies de forêts,
- L'érosion des roches.

IV.1.2 Source anthropique

Les sources anthropogènes sont les suivantes :

- Activités pétrochimiques,
- Exploitations minières,
- Les prélèvements d'eau,
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment),
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations),
- Incinération de déchets,
- Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents...),
- Activités agricoles,
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères).

Tableau 07 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement (Sedira, 2013).

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

IV.2 Effet des métaux lourds

IV.2.1 Effet sur la santé

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres. Le tableau 9 regroupe les effets de certains métaux lourds sur la santé (Ghali, 2008).

Tableau 08: Effets de certains métaux lourds sur la santé.

Métaux	Effet sur la sante
Arsenic	Cancérogène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau...).
Cadmium	Potentiel toxique élevé ; Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose ; Oxydes, chlorures, sulfates de cadmium sont classés cancérogènes.

Chrome	Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme ; Troubles dermatologiques, anémie ; Les composés avec du chrome VI responsables d'eczéma; Cr VI cancérigène (groupe A1: cancer prouvé chez l'homme).
Cuivre	Effet irritant par inhalation, allergie par contact; Lésion du foie par voie orale sur longue période.
Mercur	Tous les composés du mercure sont toxiques même à de faibles doses; Cerveau et rein touchés ; Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système nerveux central et périphérique ; Sous la forme organique, peut perturber le développement du fœtus.
Nickel	Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible ; Composés du nickel sont cancérigènes (groupe A1) pour le nez, poumon.
Plomb	Entraîne l'anémie à forte dose ; Perturbe le système nerveux et les reins ; Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb.
Vanadium	Effet irritatif à forte dose pour les yeux, le nez, les bronches.
Zinc	Pas d'effet cancérigène du zinc par voie orale ou par inhalation ; mais le chromate de zinc est cancérigène.

IV.2.2 Effet sur l'environnement

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation.

Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS (Sedira, 2013).

IV.3 Normes et réglementations Algérienne

La toxicité des métaux lourds a conduit le pouvoir public à établir des lois et des décrets concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels.

Le décret du 10 juillet 1993 a fixé les valeurs limites maximales de rejets industrielles, chargés en métaux comme suit :

Tableau 09 : Normes de rejet d'effluent en Algérie (J O ,1993).

Métal	Al	Cd	Cr (III)	Cr (IV)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
C (mg/l)	5	0.2	3	0.1	5	1	0.01	5	1	3	5

IV.4 Le Cuivre

IV.4.1 Origine des contaminations

Le cuivre est un métal très employé dans les alliages, parmi lesquels le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain). Ses propriétés de bon conducteur de chaleur et d'électricité en font un matériau très utilisé dans l'industrie électrique. Il est également répandu dans les réseaux de distribution, du fait de sa résistance à la corrosion. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont largement utilisés dans l'agriculture en tant qu'insecticides, fongicides, algicide et dans l'industrie textile et photographique. La fabrication de pigments, les tanneries, les traitements de surface et la céramique. Les activités anthropiques constituent de ce fait la principale cause de pollution cuprique des eaux naturelles.

IV.4.2 Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement

Le cuivre est un métal nuisible pour l'environnement. Il est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il précipite sous forme de carbonate (dans les eaux dures), alors que par ingestion, le cuivre métallique n'est pas toxique. Ses sels minéraux et principalement les sels solubles, donnent des intoxications sévères, la mort pouvant survenir après l'ingestion de 10 g de sulfate de cuivre ou de 15 g d'hydrogénocarbonate de cuivre. Lors d'une exposition répétée, le cuivre entraîne des vomissements verdâtres, des douleurs abdominales, une diarrhée, une atteinte du rein et du foie. L'intoxication chronique est marquée par un amaigrissement et des difficultés à la respiration. La présence d'une certaine quantité de cuivre dans l'eau potable

peut donner à l'eau une saveur très désagréable pour des concentrations comprises entre 1-2 mg/l et rend l'eau non potable si la concentration dépasse 5 mg/l (Sedira, 2013).

IV.5 Le Chrome

IV.5.1 Origine et contamination

Le chrome est utilisé sous forme de chromite (FeOCrO) dans l'industrie métallurgique et dans l'industrie chimique. On le trouve également sous la forme de ferrochrome, utilisé pour la production d'aciers inoxydables et d'alliages divers. Le chrome est également employé comme pigment pour la peinture et colorants, le caoutchouc, le papier, l'encre d'imprimerie (Dibinedetto, 1997).

Une autre source importante de pollution industrielle des eaux naturelles par le chrome est l'industrie du cuir où les sels de chrome trivalent sont largement utilisés comme agent de tannage pour les peaux.

IV.5.2 Effet du chrome sur la santé et l'environnement

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Ce dernier, à très faibles doses, est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline. Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme et une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et le diabète. Mais l'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées.

Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome.

L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux. Généralement, la mort peut survenir pour des doses comprises entre 100 et 300 mg.

Des inhalations prolongées induisent des cancers broncho-pulmonaires chez les personnes en contact dans leur vie professionnelle, principalement dans les industries de production de dichromate et pigments (Talidi, 2006).

IV.6 Les procédés d'élimination des métaux lourds

IV.6.1 Procédés de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption) (Sedira, 2013).

IV.6.1.1 Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (Sedira, 2013).

IV.6.1.2 Précipitation

C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores à la surface des particules solides, dans un milieu naturel, ils précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonate, de phosphate ou de sulfures (Babakhoya, 2010).

IV.6.1.3 Echange d'ions

L'échange ionique est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge continue dans une solution, exemple un métal (cation), sont éliminés par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ion) pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide.

IV.6.1.4 Adsorption

L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant-soluté à la surface de l'adsorbant.

Un bon pouvoir d'extraction est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. Les plus utilisés sont les charbons actifs, mais on emploie aussi de l'alumine, des argiles, des gels de silice ou des résines spécifiques solides (Bensaha, 2010).

IV.6.2 Procédés de transfert membranaire

IV.6.2.1 Osmose inverse

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression. C'est

un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires (Bensaha, 2010).

IV.6.2.2 Electrodialyse

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (Gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane de dialyse, l'électrodialyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface (Babakhoya, 2010).

IV.6.3 Procédés biologiques

Les méthodes biologiques de récupération des métaux, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents. Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et d'accumuler les métaux (Babakhoya, 2010).

Le charbon actif, fabriqué en industrie, est coûteux et pas toujours à la portée des nombreux pays en voie de développement et les petites entreprises confrontées aux problèmes de pollution des eaux. L'objet de cette recherche est d'arriver à fabriquer un charbon actif à partir de la biomasse locale ; les grignons d'olives ont toutes les propriétés propices pour la fabrication du charbon actif.

V.1 Préparation de la matière première

Collecte : Les grignons d'olives utilisés dans cette étude proviennent d'une huilerie locale moderne à trois phases.

Nettoyage : Les grignons d'olives sont lavés abondamment à l'eau de robinet jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire, puis avec de l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes.

Séchage : Les noyaux d'olives sont séchés à l'étuve à 105°C.

V.2 Caractéristiques de la matière première (noyaux d'olives)

V.2.1 Humidité

L'humidité est déterminée sur des prises d'essais (noyaux d'olives). Les échantillons sont séchés dans une étuve portée à une température de (103 ± 2) °C jusqu'à obtention d'une masse constante.

L'humidité est calculée selon la relation suivante:

$$H (\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \%$$

H (%): taux d'humidité en %.

M₁ (g): Masse de la prise d'essai avant séchage.

M₂ (g): Masse de la prise d'essai après séchage.

V.2.2 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique d'un échantillon de 100 g de la coque d'olives a été effectuée sur une série de tamis : 3,15 mm ; 2,50 mm ; 1,60 mm ; 1,00 mm ; 0,8 mm.

V.2.3 Détermination de la teneur en matière minérale

Pour déterminer la teneur en matière minérale on pèse 1g de noyaux d'olive sec et on l'introduit dans un creuset en porcelaine (trois répétitions). On place ensuite le creuset dans un four à moufle à 550 °C pendant 5 heures pour une minéralisation de la matière organique.

La teneur en matière minérale est calculée par la formule suivante :

$$MM(\%) = \frac{(M_0 - M_1)}{m} \times 100 \%$$

MM (%): Pourcentage des cendres (%).

M₀: Masse des creusets vides (g).

M₁: Masse des creusets plus cendres (g)

m: Prise d'essai(g).

V.2.4 La thermogravimétrie (ATG)

Pour comprendre le comportement d'un adsorbant et pour le caractériser, il est indispensable de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température. L'élévation thermique de matériau brut (noyaux d'olives) est effectuée de la température ambiante jusqu'à 800 °C.

V.3 Préparation du charbon actif

V.3.1 Carbonisation

Selon les résultats de l'ATG le bilan énergétique est endothermique jusqu'aux environs de 450 °C. Au delà il devient exothermique, ce qui produit la rupture des liaisons chimiques du charbon.

➤ En présence d'oxygène

Les noyaux d'olives sont mis dans des creusets et carbonisés à 400 °C pendant 60 min dans un four à moufle.

➤ En absence d'oxygène (pyrolyse)

Pour réaliser les conditions de pyrolyse (décomposition thermique de la matière organique en absence d'oxygène) les noyaux d'olives sont mis dans des creusets et couverts par un couvercle dans le four à moufle à 400 °C pendant 60 min.

Chapitre V : Matériel et méthodes

A la sortie du four, le charbon obtenu est mis dans un dessiccateur pendant 30 min.

Lavage : Après refroidissement le charbon est rincé abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer la fraction des cendres (s'il y a formation) puis séché dans une étuve à 105 °C.

Broyage : Le but du broyage est d'optimiser la surface de contact du charbon avec les solutions d'activation (H_3PO_4 et Cl_2Zn). Le charbon utilisé a un diamètre 0,058 mm.

V.3.2 Activation chimique

Le charbon est imprégné dans une solution aqueuse d'acide phosphorique (3N) et de chlorure de zinc (2N) avec un rapport massique égal à 2 g d'acide/g de noyaux. La température de la solution est maintenue à environ 110 °C avec un reflet total des vapeurs et cela pendant trois heures.

Lavage : Le solide imprégné est séparé par filtration sous vide (avec une pompe à vide), le charbon actif produit est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer l'excès d'agent d'activant jusqu'à stabilisation du pH.

Séchage : Le charbon actif obtenu est séché dans une étuve à 105 °C puis conservé dans des boîtes stérilisées.

V.4 Caractérisation physico-chimique du charbon actif préparé

V.4.1 Rendement massique de la carbonisation et de la pyrolyse

Le rendement de la carbonisation est donné par la relation suivante :

$$R_C = \frac{M_C}{M_G} \times 100$$

Avec :

R_C : rendement massique de carbonisation,

M_C : la masse du charbon,

M_G : la masse des noyaux d'olives.

V.4.2 Humidité

Rend compte de l'eau physiquement liée au charbon actif. Dans un creuset on met 5 g de charbon actif et on le pèse. Ensuite on le met dans une étuve à 105 °C pendant une heure jusqu'à obtention d'une masse constante.

La formule suivante permet le calcul du taux d'humidité relatif des charbons actifs utilisés.

$$H(\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \%$$

M_1 : Masse de l'échantillon avant séchage.

M_2 : Masse de l'échantillon après séchage.

V.4.3 Teneur en cendre

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendre est bas, meilleur est le charbon actif. Les cendres sont le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ.

La méthode est décrite précédemment.

V.4.4 Mesure du pH

La détermination du pouvoir adsorbant est obtenue en mettant des solutions aqueuses en contact avec le matériau à pH fixe ; d'où la nécessité de quantifier l'apport en acidité lorsque le solide est en contact avec la solution.

On introduit 1 gramme de charbon dans 1 litre d'eau distillée, dont le pH est de 5,32 de façon à mouiller totalement le charbon actif. On agite le mélange puis on le laisse au repos pendant 24 heures. Ensuite, on mesure le pH de la solution à l'aide d'un pH-mètre à la température ambiante. L'opération est répétée trois fois afin d'avoir un pH moyen.

V.4.5 Détermination de la densité apparente

La densité apparente est la densité du solide sec, concernant l'ensemble fraction solide et pores. Elle est déterminée par la méthode suivante :

L'opération consiste à peser une éprouvette de 10 ml vide, la remplir avec le charbon actif réduit en poudre jusqu'à 10 ml puis, la repeser. La formule suivante permet le calcul de la densité apparente des noyaux :

$$D = \frac{M_1 - M_2}{10}$$

Sachant que :

D: Densité apparente.

M_1 : Masse de l'éprouvette remplie.

M_2 : Masse de l'éprouvette vide.

V.4.6 Détermination de la porosité

La porosité est une des propriétés essentielles des adsorbants. Elle est due à la présence de pores, de canaux et de cavités de différentes dimensions dans la structure des solides. La porosité influence la diffusion des molécules à l'intérieur du solide.

Dans une éprouvette de 10 ml, on met un volume du solide de masse M_1 équivalente à un volume V_1 de 1 ml à laquelle on ajoute du méthanol jusqu'à atteindre le volume total V_t de 2 ml, correspondant à une masse totale M_2 dans l'éprouvette. La porosité est déterminée par la formule suivante :

$$\varepsilon(\%) = \frac{V_1}{V_t} = \frac{\left\{ \left(\frac{M_2 - M_1}{\rho_{\text{méth}}} \right) - V_2 \right\}}{V_t} \times 100$$

Tels que :

M_2 : la masse de l'éprouvette remplie de solide (g).

M_1 : la masse de l'éprouvette remplie de solide et de méthanol (g).

V_2 : volume du méthanol absorbé par le solide $V_2 = V_t - V_1 = 1$ ml.

V_t : volume total dans l'éprouvette.

$\rho_{\text{méth}}$: densité du méthanol.

V.4.7 Granulométrie laser

La granulométrie conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide).

L'analyse granulométrique effectuée sur l'échantillon de charbon actif valorisé de gamme 400 1000 μ , a été réalisée sur un granulomètre à laser de type MASTERSIZER au laboratoire de (LRGPE) de Boumerdes. La granulométrie laser est une technique basée sur la diffraction de la lumière. Elle permet d'une part la mesure de la taille des particules (ou leurs rayons) et d'autre part la détermination de la fraction statique en fonction de leur taille.

V.5 Cratérisation spectrale et structurale

V.5.1 L'étude au microscope électronique à balayage (MEB)

La porosité est l'un des paramètres les plus importants intervenant dans le phénomène de l'adsorption. La détermination de la porosité des charbons a été réalisée via le microscope électronique à balayage (MEB) de marque PHILIPS XL 20 au niveau du laboratoire de recherche (LGCGA) de Tizi-Ouzou pour observer la forme des pores et leurs diamètres respectifs.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons matière. Elle permet d'obtenir des images de surfaces pratiquement de tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe ($\times 10$) à celle du microscope électronique en transmission (500.000 ou plus). Ces images mettent en valeur le faisceau d'électrons réémis par le relief et la grande profondeur du champ.

V.5.2 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, ces fonctions sont souvent responsables de liaisons adsorbant-adsorbat. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

V.6 Détermination de pouvoir adsorbant

V.6.1 L'indice d'iode : exprimé en mg.g^{-1} , l'indice d'iode permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif grâce à une solution d'iode. Cette valeur est à corrélérer avec la surface spécifique BET. Elle traduit l'affinité d'adsorption du matériau pour de petites molécules.

Dispositif expérimentale

Une quantité 0,2 g de charbon actif, préalablement séchée dans l'étuve à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, est mise en contact avec 20 ml d'iode de normalité 0,1 N et agitée en continu à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 30 minutes. La solution est filtrée sur papier filtre, puis 10 ml

Chapitre V : Matériel et méthodes

du filtrat sont prélevés et titrés avec une solution de thiosulfate de sodium 0,1 N jusqu'à décoloration.

L'indice d'iode est donné par la relation suivante :

$$I = (20 - V) \times 12.7 \times 5$$

Avec :

V: volume de thiosulfate (0,1 N) versée pendant le titrage.

20 : volume de thiosulfate (0,1 N) correspondant à l'essai à blanc.

12,5 : masse d'iode en mg correspondant à 1 ml de thiosulfate (0,1 N).

5: pour correspondre à 1g de charbon.

V.6.2 Détermination de l'indice de bleu de méthylène : exprimé en mg.g^{-1} , l'indice de bleu de méthylène est un indicateur de la capacité du charbon actif à adsorber les moyennes et grandes molécules et peut aussi être mesuré pour chiffrer les mésopores et les macropores.

Dispositif expérimentale

Le dispositif expérimental comprend des plaques d'agitation magnétique sur lesquelles sont placées des Béchers. On y ajoute 1l de solution à traiter d'une concentration de 10 mg/l et une quantité bien déterminée de charbon actif (généralement 1 g). Les solutions sont filtrées puis analysées par spectrophotométrie pour déterminer la quantité de réactifs adsorbés sur le charbon. La détermination s'effectue dans le visible à la longueur d'onde = 663 nm.

Le taux d'élimination du polluant par le charbon est exprimé en pourcentage, après 30 minutes de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant. Dans la filière de traitement des eaux, le charbon est utilisé pour un temps de contact inférieur ou égal à 30 minutes.

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

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}$$

Sachant que :

Q : capacité d'adsorption du support (mg/g)

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

C_t : concentration du substrat (mg/l) à l'instant t du processus d'adsorption

V : volume de la solution (l)

M : masse du support (g)

Le taux d'élimination est calculé par :

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

Avec :

C_0 : concentration initiale.

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

La spectrométrie UV-visible

La spectrométrie UV-visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en information sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le spectre UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert.

V.7 Etude de l'efficacité des charbons actifs dans le traitement des métaux lourds

Après la caractérisation physico-chimique du charbon actif préparé, il est intéressant de tester son efficacité dans le traitement des métaux lourds en particulier le chrome (Cr^{3+}) et le cuivre (Cu^{2+}).

V.7.1 Préparation des solutions contaminées en métaux lourds

Des solutions mères contaminées de chrome et de cuivre avec une concentration de 1g/l ont été préparées en mélangeant une quantité appropriée de sel de chrome (K_2CrO_7) et de cuivre (CuSO_4) avec de l'eau distillée. A partir de ces solutions mères, on prépare des solutions filles à des concentrations de 25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l, 100 mg/l en métal à une température ambiante.

V.7.2 Etude de l'effet de certains paramètres sur le processus d'adsorption des métaux lourds sur le charbon actif préparé

Dispositif expérimentale

Sur une plaque d'agitation magnétique, on introduit un volume de 1 litre de la solution contaminée par le métal dans un Becher, à laquelle on ajoute 1g de charbon actif préparé et on commence l'agitation (pour améliorer le contact entre la phase liquide et phase solide). Les essais sont réalisés à la température ambiante (26 °C).

V.7.2.1 L'effet du pH

L'effet du pH a été étudié en ajustant le pH des solutions avec HCl (0,1N) et NaOH (0,1 N).

V.7.2.2 L'effet du temps de contact

L'étude de l'effet de temps de contact a été réalisée par des prélèvements à des intervalles de temps 5, 30, 60, 90, 120 et 180 minutes.

V.7.2.3 L'effet de la teneur initiale en métal

Ce paramètre a été étudié en variant la concentration de la solution en métal de 25 à 100 mg/l.

Les essais d'adsorption sont réalisés dans les conditions opératoires présentées dans le tableau ci-dessous:

Tableau 10 : Conditions opératoires des essais d'adsorption.

Paramètres étudié	Conditions opératoires	
pH	pH	3,5, 7, 8
	Volume de la solution (ml)	1000
	Concentration initiale du métal (mg/l)	50
	Masse du charbon actif (g)	1
	Temps de contact (min)	180
	Température (°C)	26 (température ambiante)
Temps de contact	pH	optimal
	Volume de la solution (ml)	1000
	Concentration initiale du métal (mg/l)	50
	Masse du charbon actif (g)	1
	Temps de contact (min)	5, 30, 60, 90, 120, 180
	Température (°C)	26
Concentration initial du métal	pH	optimal
	Volume de la solution (ml)	1000
	Concentration initiale du métal	25, 50, 75, 100
	Masse du charbon actif (g)	1
	Temps de contact (min)	Optimal (temps d'équilibre)
	Température (°C)	26

Chapitre V : Matériel et méthodes

A l'issue de chaque essai, l'analyse des filtrats au moyen du spectrophotomètre à absorption atomique permet la détermination de la concentration résiduelle du métal étudié (C_e).

La quantité de métal adsorbée par unité de masse de charbon actif est calculée par la formule suivante :

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e).V}{m}$$

Avec :

Q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1}).

C_o : concentration initiale du soluté (mg.l^{-1}).

C_e : concentration du soluté adsorbé à l'équilibre (mg.l^{-1})

V : volume de la solution (l).

m : masse de l'adsorbant (g).

Taux d'élimination

Les résultats sont également exprimés en pourcentage d'élimination :

$$T (\%) = (C_o - C_e) / C_o \times 100$$

La spectrométrie d'absorption atomique

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

VI.1 Caractéristiques de la matière première (les noyaux d'olives)

VI.1.1 La teneur en humidité

L'humidité moyenne de trois échantillons de noyaux d'olives est de 2,80 %. Cette valeur de l'humidité montre que le noyau est relativement sec.

VI.1.2 Analyse granulométrique

Les résultats obtenus après tamisage sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 11 : Granulométrie de noyaux d'olives concassés.

Ouverture de tamis (mm)	Refus par tamis (g)	Refus cumulé (g)
3,15	38,70	38,70
2,50	21,90	60,60
1,60	25,20	85,70
1,00	9,50	95,20
0,80	4,70	100

Avec la masse totale de l'échantillon : $m_t = 100$ g.

L'analyse granulométrique de notre échantillon montre que :

La fraction la plus importante de particules de noyaux d'olives tamisée a un diamètre inférieur à 2,5 mm qui correspond à 61,3%.

VI.1.3 La teneur en matière minérale

Les noyaux d'olives utilisés dans cette étude comme précurseurs pour la fabrication du charbon actif ont une faible teneur en matière minérale, elle est d'ordre de 2,28 %. Ce qui signifie que les noyaux d'olives sont riches en matière organique donc en carbone.

VI.1.4 Analyse thermogravimétrique

Durant le traitement thermique, les noyaux d'olives ont subi une décomposition de leurs composants majeurs (cellulose, hémicellulose et lignine), cette dégradation est constatée par une diminution progressive de la masse de l'échantillon. L'évolution de la perte de masse durant le traitement thermique peut être divisée en trois étapes qui correspondent à trois intervalles de température.

Dans l'intervalle de température 25°C-200°C (comme le montre la figure 05), le taux de perte de masse est de 21.33% de la masse totale de l'échantillon, cette perte peut être expliquée par le passage des noyaux d'olives par la phase de déshydratation : perte de l'eau absorbée (de

Chapitre VI : Résultats et discussion

surface) et l'eau structurale de la cellulose (d'après Fernandez, la perte de l'eau structurale de la cellulose s'effectue à partir de 150 °C).

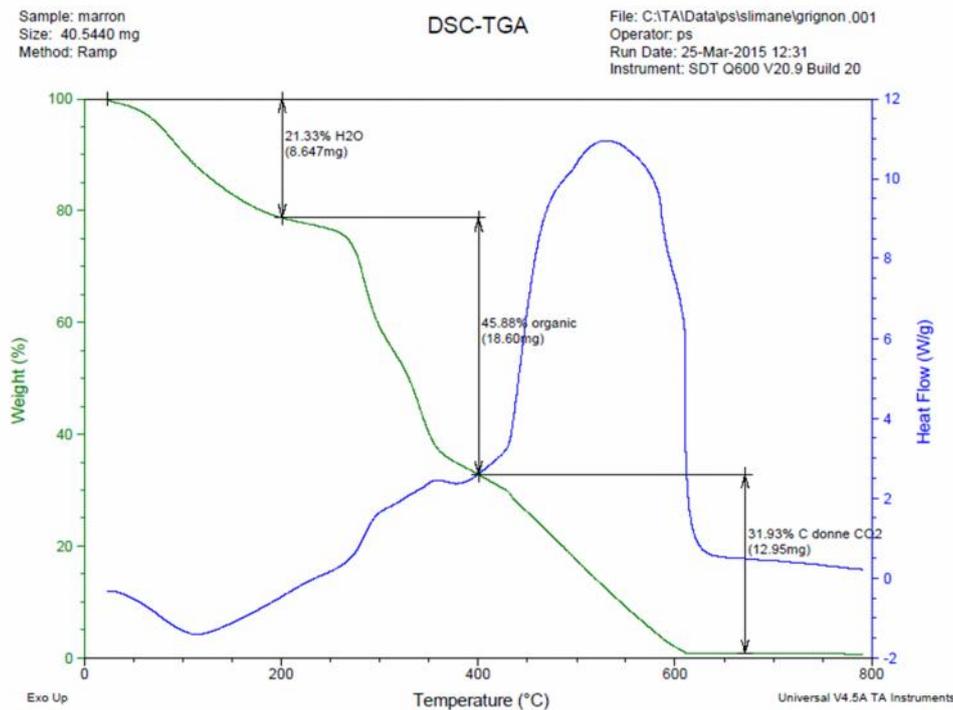


Figure 05: Analyse thermogravimétrique des noyaux d'olives.

Dans l'intervalle de température 200-400°C, le taux de perte de masse est de l'ordre de 45.88%. Cette perte importante peut être expliquée par la décomposition des composés principaux de noyaux d'olives car ce domaine de température coïncide avec le domaine de décomposition de la cellulose (240-350 °C), hémicellulose (200-300 °C) et lignine (280-500 °C).

Dans l'intervalle de température 400-670 °C, le taux de perte est de l'ordre de 31.93 %. Cette perte est due suite à la carbonisation des noyaux. La minéralisation a lieu à partir de 500 °C et la perte de masse est négligeable et devient constante.

- Le bilan énergétique est endothermique jusqu'aux environs de 450 °C. Au-delà, il devient exothermique, ce qui engendre une rupture des liaisons chimiques du charbon.

VI.2 Caractéristiques physico-chimiques des charbons préparés

VI.2.1 Rendement massique de carbonisation et de pyrolyse

Le rendement massique de carbonisation et de pyrolyse des noyaux d'olives est donné dans le tableau 10 ci-dessous :

Tableau 12 : Rendement massique de carbonisation et de pyrolyse des noyaux d'olives.

Type du charbon	Charbon carbonisé à 400 °C (CAC)	Charbon pyrolysé à 400°C (CAP)
Rendement massique de carbonisation (%)	21,10 %	26,40 %

La carbonisation à 400 °C permet l'élimination de l'hydrogène, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et de certains hydrocarbures. Elle se traduit par une réduction de la masse totale du précurseur.

La carbonisation en présence d'oxygène conduit à des pertes en carbone sous forme de fumée (dispersion du solide dans le gaz) mais par contre la carbonisation en absence d'oxygène (pyrolyse) presque tous le carbone reste dans le récipient (le creuset) ce qui explique que le rendement massique de la pyrolyse est supérieur au rendement massique de la carbonisation.

VI.2.2 Caractéristiques des charbons actifs préparés

Les résultats d'analyses d'humidité, de cendre, de pH, de porosité et de densité apparente des charbons actifs étudiés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 13 : Caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs préparés.

Paramètres	Humidité (%)	Cendre (%)	Ph	Porosité	Densité apparente (g/ml)
Charbon actif (CAP)	3,70	0,63	4,74	0,58	0,47
Charbon actif (CAC)	3,40	0,68	4,67	0,53	0,52

Les résultats montrent que le pH des deux charbons est acide sachant que le pH de l'eau distillée est de 5,32.

Les charbons préparés ont de faibles teneurs en matière minérale (cendres) et une faible teneur en cendre. Ce qui signifie que se sont de bons adsorbants qui ont également une faible teneur en humidité.

VI.2.3 Résultats d'analyse granulométrique

- *Charbon actif CAP*

La figure 06 ci-dessous présente la distribution par granulométrie laser effectuée sur un échantillon de charbon actif préparé au sein de notre laboratoire.

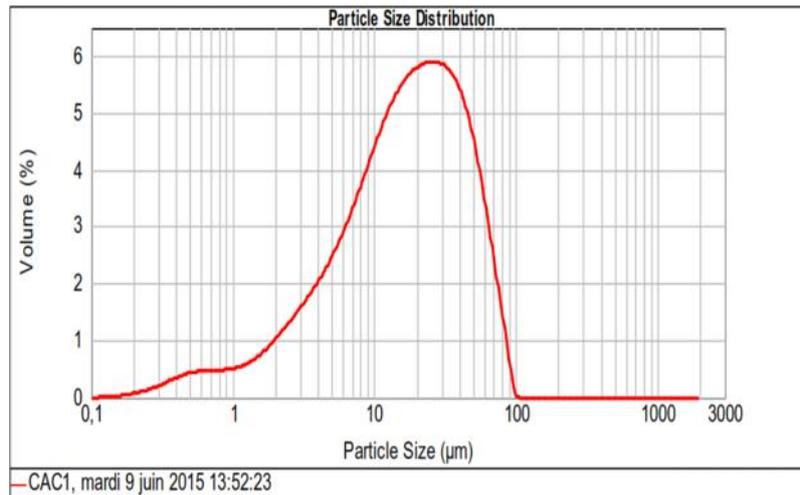


Figure 06 : Répartition des particules en fonction de leur diamètre CAC.

$$D(0,1) = 2,929 \mu\text{m}$$

$$D(0,5) = 17,119 \mu\text{m}$$

$$D(0,9) = 50,946 \mu\text{m}$$

- 10 % du volume de l'échantillon à une taille inférieure à 2,929 µm.
- 50 % du volume de l'échantillon à une taille inférieure à 17,119 µm.
- 90 % du volume de l'échantillon à une taille inférieure à 50,946 µm.

- *Charbon actif CAP*

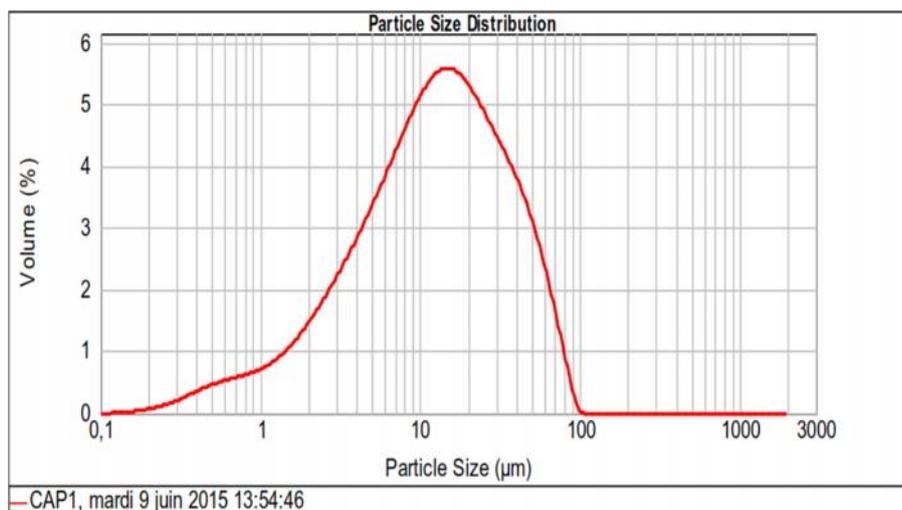


Figure 07 : Répartition des particules du charbon CAP en fonction de leur diamètre.

$D(0,1) = 2,249 \mu\text{m}$.

$D(0,5) = 12,532 \mu\text{m}$.

$D(0,9) = 43,850 \mu\text{m}$.

- 10 % du volume de l'échantillon à une taille inférieure à $2,249 \mu\text{m}$.
- 50 % du volume de l'échantillon à une taille inférieure à $12,532 \mu\text{m}$.
- 90 % du volume de l'échantillon à une taille inférieure à $43,850 \mu\text{m}$.

- **Charbon actif CA**

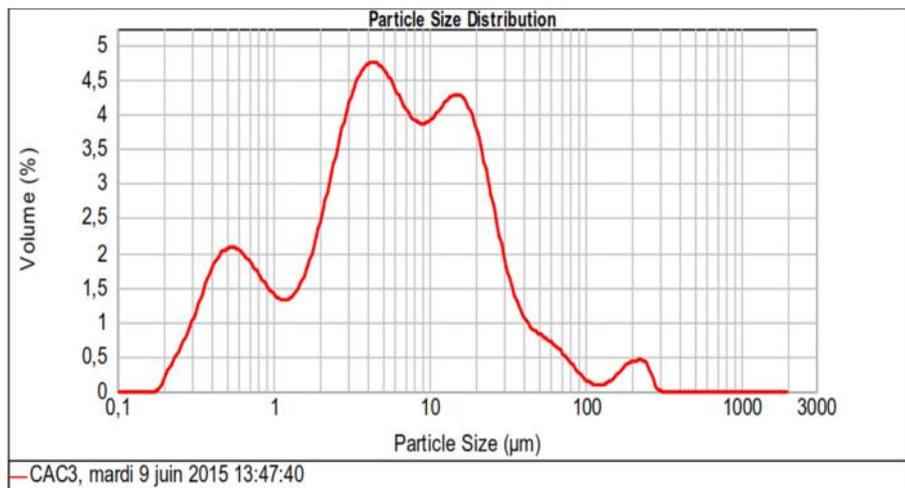


Figure 08 : Répartition des particules de charbon CA en fonction de leur diamètre.

$D(0,1) = 0,624 \mu\text{m}$.

$D(0,5) = 5,590 \mu\text{m}$.

$D(0,9) = 26,570 \mu\text{m}$.

- 10 % du volume de l'échantillon à une taille inférieure à $0,624 \mu\text{m}$.
- 50 % du volume de l'échantillon à une taille inférieure à $5,590 \mu\text{m}$.
- 90 % du volume de l'échantillon à une taille inférieure à $26,570 \mu\text{m}$.

VI.3 Caractéristiques spectrales et structurales

VI.3.1 Observation au MEB

L'observation au MEB des charbons actifs étudiés ainsi qu'un échantillon de noyaux d'olives à l'état natif sont donnés par les figures 09, 10, 11 et 12.

➤ **Charbon actif commercial CA**

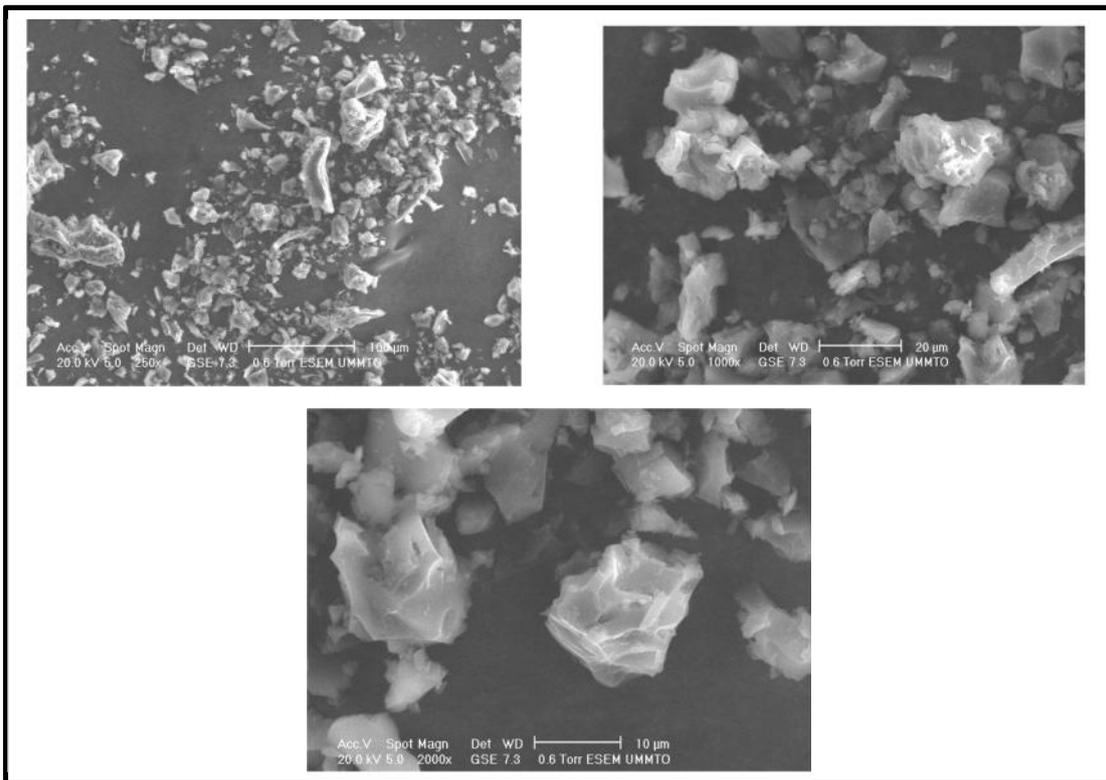


Figure 09 : Photographie au MEB du CA

➤ **Noyaux d'olives à l'état natif**

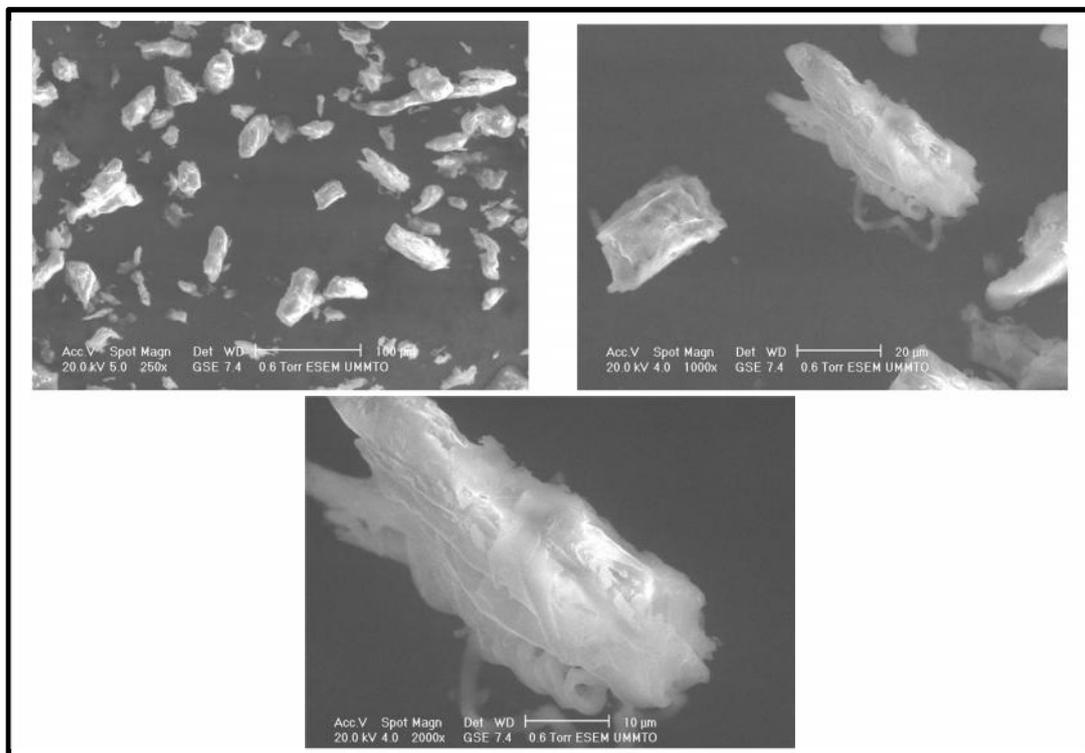


Figure 10 : Photographie au MEB des noyaux d'olives à l'état natif.

➤ **Charbon actif CAP**

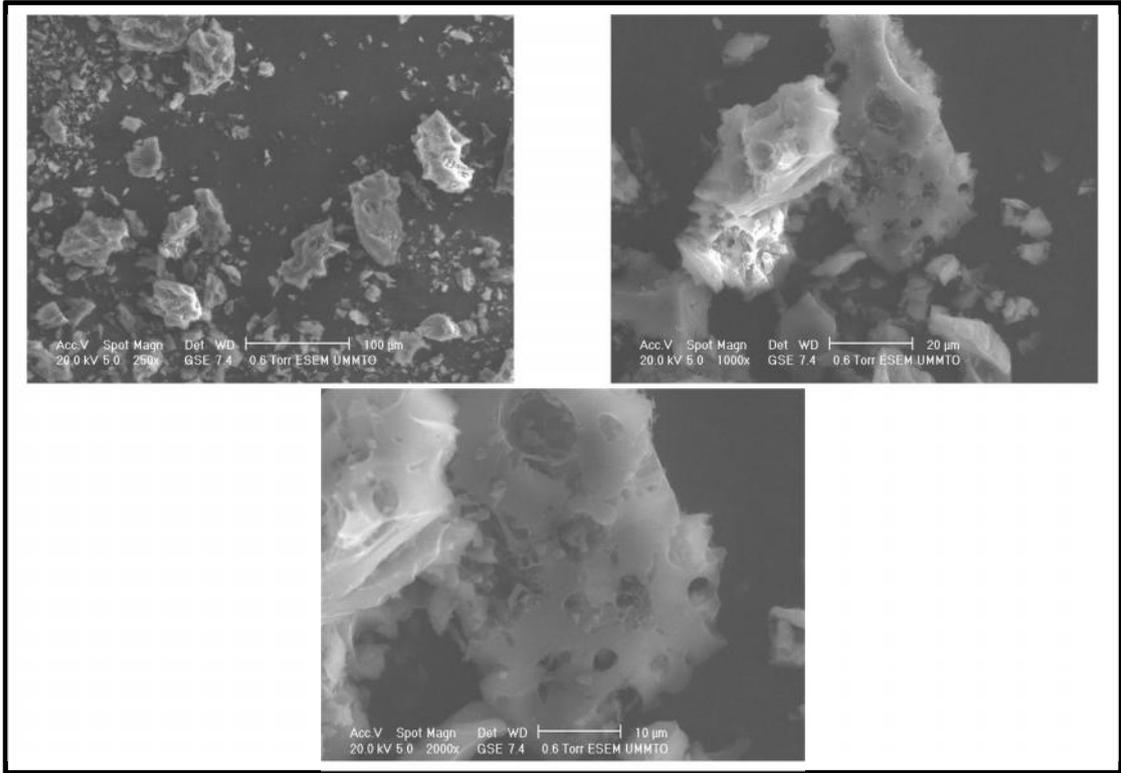


Figure 11 : Photographie au MEB du Charbon actif CAP

➤ **Charbon actif CAC**

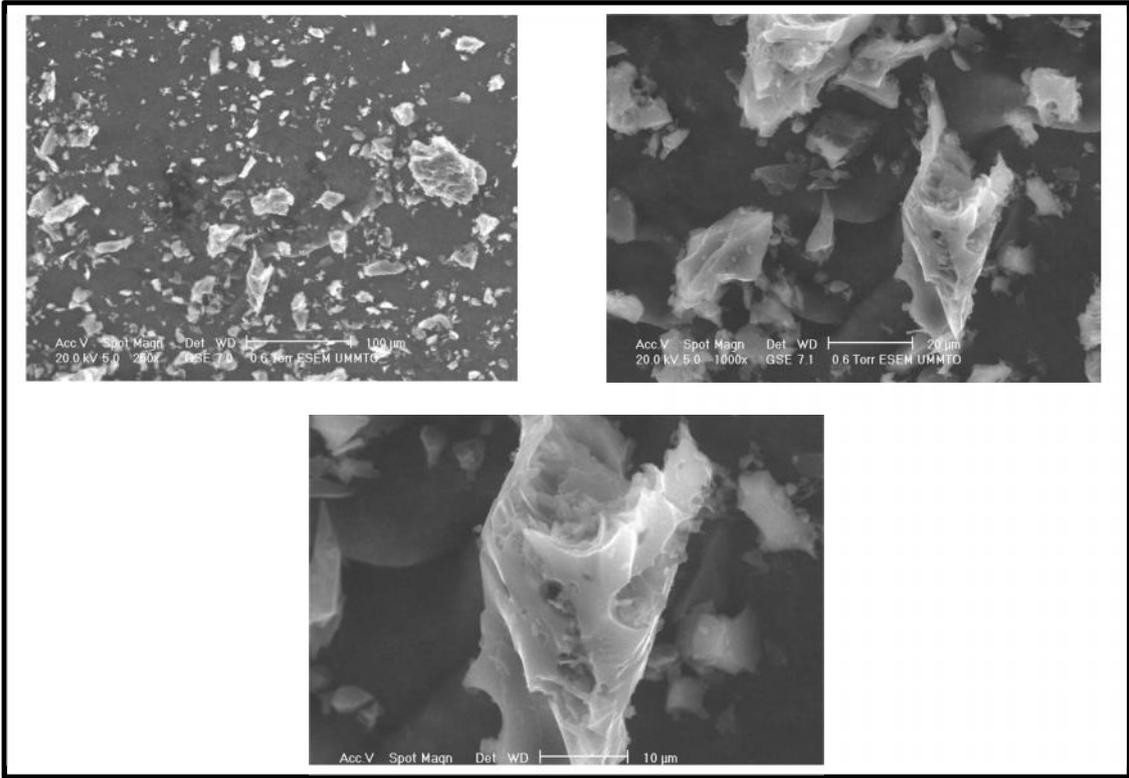


Figure 12 : Photographie au MEB du CAC

Chapitre VI : Résultats et discussion

On remarque une croissance de la porosité de l'état brut au charbon activé avec certaine hétérogénéité superficielle (due à la présence des macropores, mésopores et micropores).

La porosité du charbon pyrolysé (CAP) est plus importante par rapport au charbon carbonisé (CAC), car les gaz obtenus après dégradation de la matière organique ne s'échappent pas ce qui provoque une altération et une attaque de la surface du solide par conséquent sa porosité augmente

VI.3.2 Analyse structurale par spectroscopie FT-IR

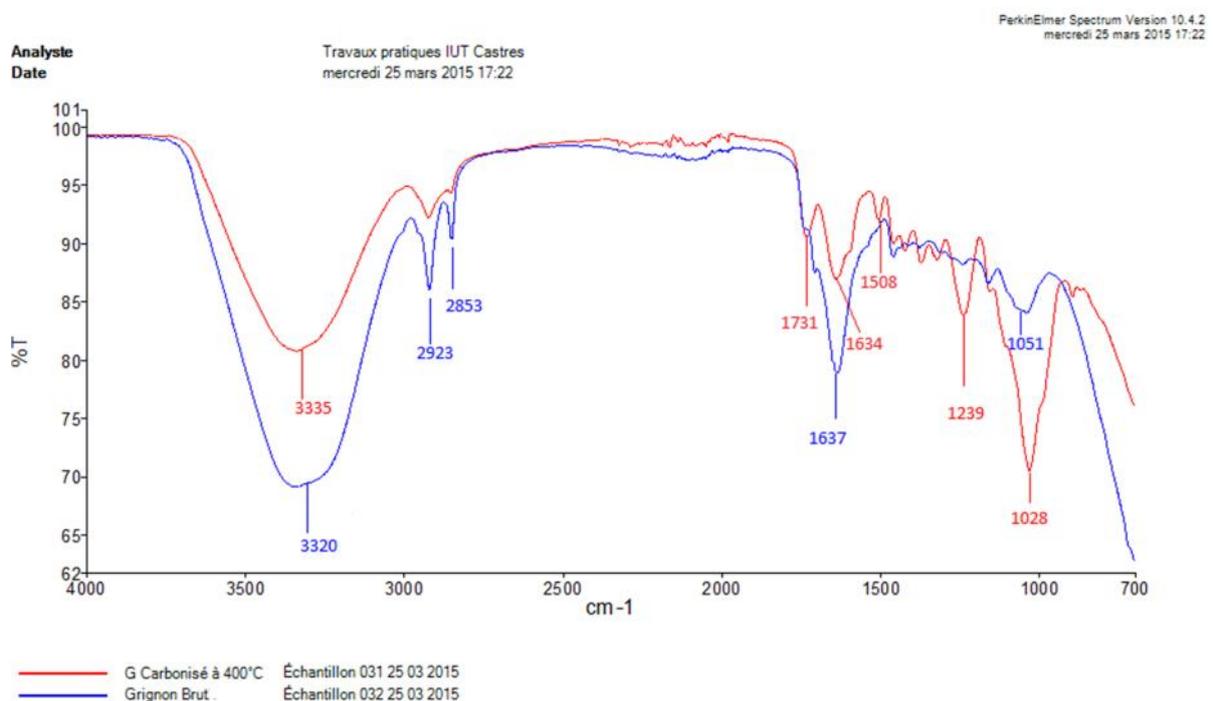


Figure 13: Spectre infrarouge noyaux d'olive à l'état natif et du charbon actif CAP.

Tableau 14: Attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF noyaux d'olive à l'état natif.

Bandes de vibrations (cm ⁻¹)	Attribution
3320	O-H
Bande 2923 - 2853	C-H, CH ₂
1637	C-C, C-H (CH ₃)
1051	C=O

Tableau 15: Attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF du charbon actif CAP.

Pics de vibrations (cm ⁻¹)	Attribution
3335	O-H
1731	C=O
1634	C-H, CH(CH ₃)
1508	C=C
1239	C-O
1028	C-H

• Spectre infrarouge de charbon actif de commerce

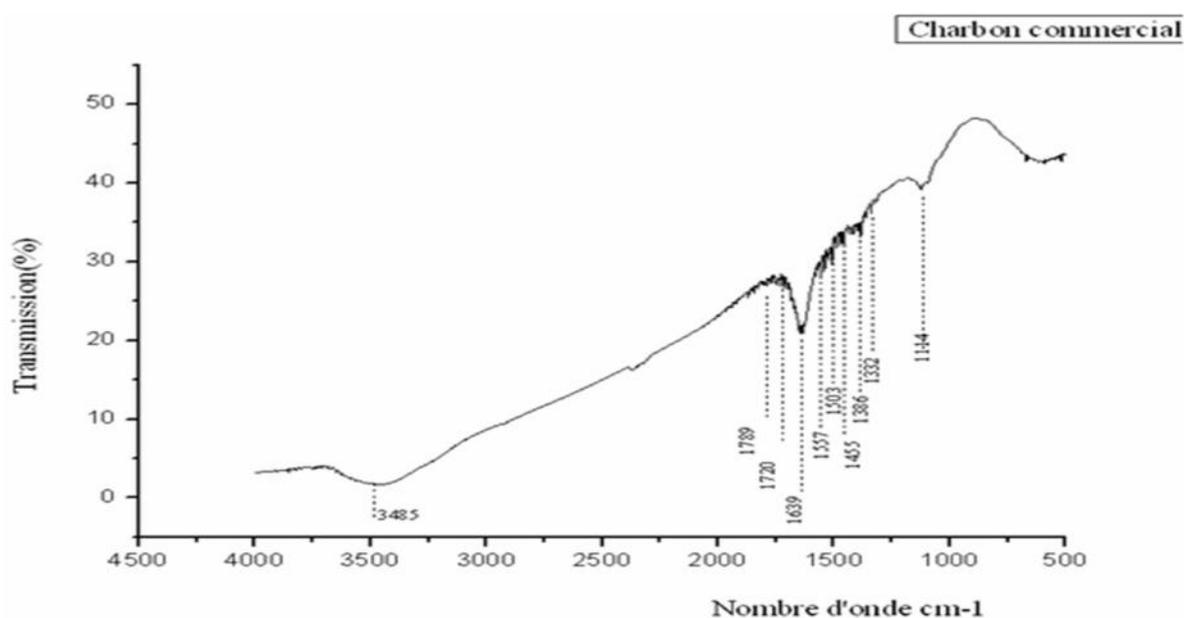


Figure 14: Spectre infrarouge du charbon actif de commerce (CA) (Lamraoui, 2012).

Tableau 16: Attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF du charbon actif de commerce CA.

Pics et bandes (cm ⁻¹)	Groupements
2340	C-H, CH ₂
1870-1713	C=O
1639	C=C
1557-1503	C-C et C=C
1107	C-O-C
657-515	C-H

VI.4 Détermination du pouvoir adsorbant des charbons actifs étudiés

Le pouvoir adsorbant des charbons actifs est mesuré par leur capacité à absorber l'iode (petite molécule) et le bleu de méthylène (grosse molécule).

VI.4.1 Indice d'iode

L'indice d'iode des charbons étudiés sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 17 : Indice d'iode des différents charbons étudiés

	CAP	CAC	CA
Indice d'iode (mg/g)	939,08	812,86	1193,80

D'après les résultats obtenus, on remarque que les valeurs d'indice d'iode sont relativement satisfaisantes pour les charbons préparés et se rapprochent de celles du charbon actif commercial. Ces valeurs nous renseignent sur la microporosité des charbons actifs préparés, en comparaison avec le charbon actif commercial.

VI.4.2 Indice de bleu de méthylène

Le tableau suivant donne la concentration de bleu de méthylène après adsorption et le taux d'élimination de ce colorant sur les charbons utilisés.

Tableau 18 : Concentration du bleu de méthylène après adsorption et taux d'élimination de ce colorant sur les charbons utilisés.

Type du charbon actif	Concentration C_t (mg/l)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Taux d'élimination de BM (%)
CAP	0,78	9,22	92,2
CAC	0,82	9,18	91,8
CA	0,37	9,63	96,3

La capacité d'adsorption et le taux d'élimination du bleu de méthylène sur les charbons actifs préparés est importante. Ce qui signifie que les charbons actifs sont capables d'éliminer les

grosses molécules. Les résultats nous donnent des informations sur le volume des mésopores des charbons actifs étudiés et leur capacité d'adsorption des moyennes et grosses molécules.

- ❖ Vu le manque de moyen pour la suite de comparaison de l'efficacité des charbons préparés avec le charbon actif commercial, nous nous sommes limités à étudier le charbon actif CAP, du fait qu'il possède des propriétés comparables à celles du charbon actif commercial et meilleures que celles du charbon actif CAC.

VI.5 Etude de l'efficacité de charbon actif préparé CAP dans le traitement des métaux lourds (Cuivre et Chrome)

VI.5.1 Effet du pH

Le pH affecte à la fois le degré d'ionisation du métal et les propriétés de la surface de l'adsorbant ; ce qui détermine en conséquence la quantité de métal à éliminer.

Les résultats d'analyse des solutions métalliques avec spectromètre d'adsorption atomique sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 19 : Effet du pH sur l'adsorption des ions Cu^{2+} et Cr^{3+} sur le charbon actif CAP.

pH	Ce (mg/l)		Q (mg/g)		Taux d'élimination (%)	
	Cu^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}
3,5	1,22	2,20	48,78	47,80	97,56	95,60
7	6,52	5,62	43,48	44,38	86,96	88,76
8	8,28	6,43	41,72	43,57	83,44	87,14

La figure 16 montre que le pH acide est favorable pour l'adsorption des deux ions métalliques avec un taux d'élimination 97,56 % pour l'ion de Cu^{2+} , correspondant à une capacité d'adsorption de 48,78 (mg/g). Pour l'ion de Cr^{3+} , le taux d'élimination est de 95,60 %, correspondant à une capacité d'adsorption de 47,80 mg/g.

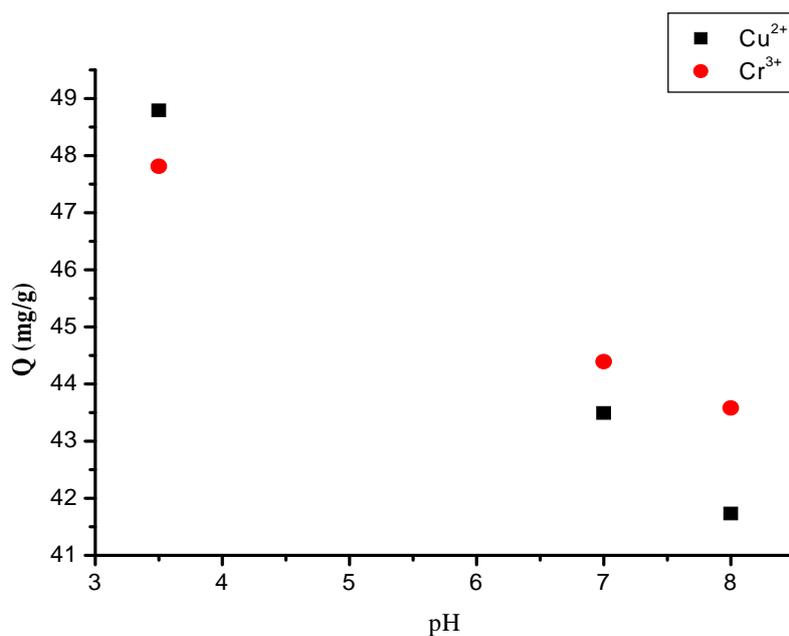


Figure 15 : Effet du pH sur l'adsorption des ions Cu^{2+} et Cr^{3+} sur le CAP.

Pour la suite de l'étude de paramètres influençant l'adsorption, le pH optimal est fixé à 3,5.

VI.5.2 Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur l'adsorption des ions Cu^{2+} et Cr^{3+} sur le charbon valorisé CAP est représenté par le tableau suivant :

Tableau 20 : Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions Cu^{2+} et de Cr^{3+} sur CAP.

Temps (min)	Ce (mg/l)		Q (mg/g)		Taux d'élimination (%)	
	Cu^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}
5	8,66	12,78	41,34	37,22	82,68	74,44
30	5,79	4,03	44,21	45,97	88,42	91,94
60	1,97	2,84	48,03	47,16	96,06	94,32
90	1,68	2,24	48,32	47,76	96,64	95,52
120	1,23	2,20	48,77	47,80	97,54	95,60
150	1,22	2,20	48,78	47,80	97,56	95,60
180	1,22	2,20	48,78	47,80	97,56	95,60

La figure 16 montre l'évolution, en fonction du temps, du processus d'adsorption à pH=3,5.

Il ressort que l'équilibre d'adsorption est atteint pour un temps de contact de 120 minutes pour les ions Cr^{3+} . A partir de ce temps, la concentration en métal demeure constante, soit 2,20 mg/l, correspondant à un taux d'élimination de 95,60 %.

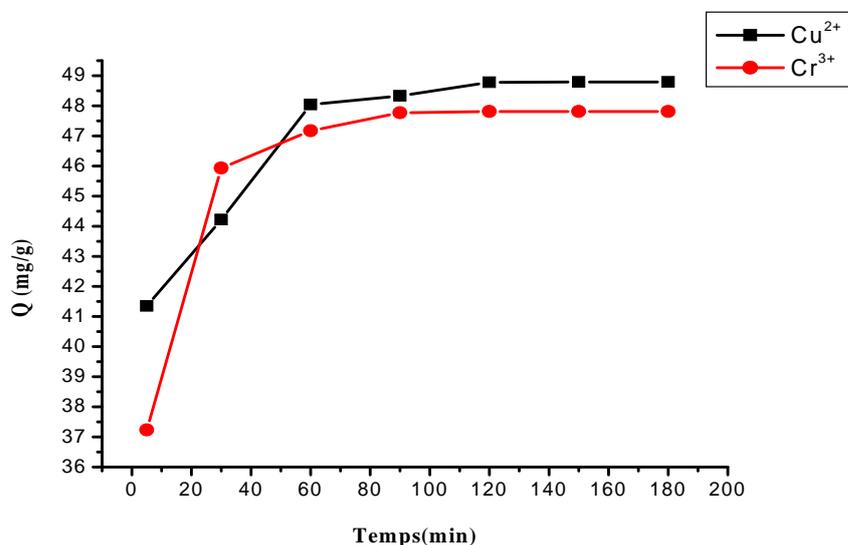


Figure 16: Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cu^{2+} et de Cr^{3+} sur le CAP.

Pour les ions Cu^{2+} , l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 150 minutes, avec une concentration en métal de 1,22 mg/l correspondant, à un taux d'élimination de 97,56%.

Pour la suite des expériences, le temps d'équilibre est fixé à 120 min pour le Cr^{3+} et 150 min pour le Cu^{2+} .

VI.5.3 Effet de la concentration initiale en ion métallique sur le processus d'adsorption

L'évolution du processus d'adsorption en fonction de la concentration initiale en métal est présentée dans le tableau 23 ci-dessous :

Tableau 21: Effet de la concentration initiale en métal sur le processus d'adsorption.

Concentration (mg/l)	Ce (mg/l)		Q (mg/g)		Taux d'élimination (%)	
	Cu^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}
25	0,72	0,53	49,28	49,47	97,12	98,95
50	1,22	2,20	48,78	47,80	97,56	97,88
75	0,91	1,58	49,09	48,42	98,78	97,89
100	0,74	1,57	49,26	48,43	99,26	98,43

Chapitre VI : Résultats et discussion

Une augmentation de la concentration en métal produit une légère augmentation du taux d'élimination, il atteint 98.43% pour les ions Cr^{3+} et 99,26% pour les ions Cu^{2+} .

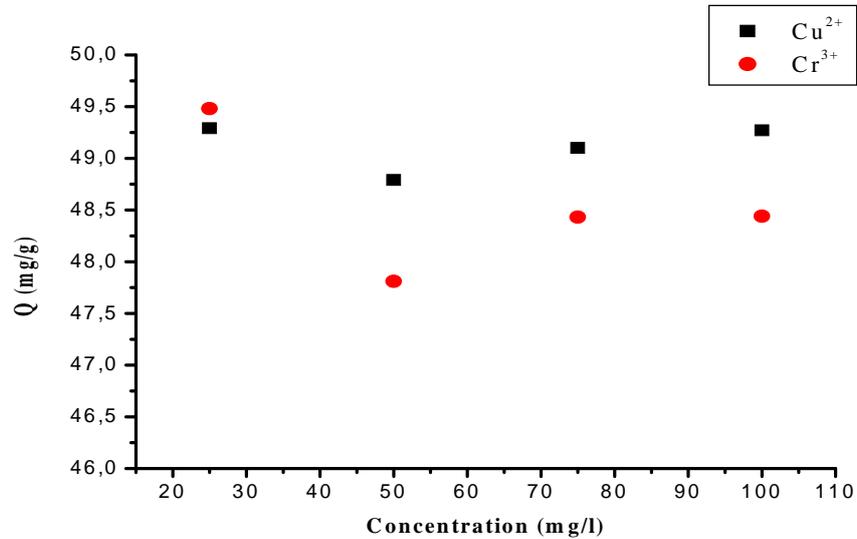


Figure 17 : Effet de la concentration initiale en métal sur le processus d'adsorption.

➤ Etablissement des Isothermes d'adsorption

Les données du tableau 20 sont exploitées pour l'établissement des isothermes d'adsorption.

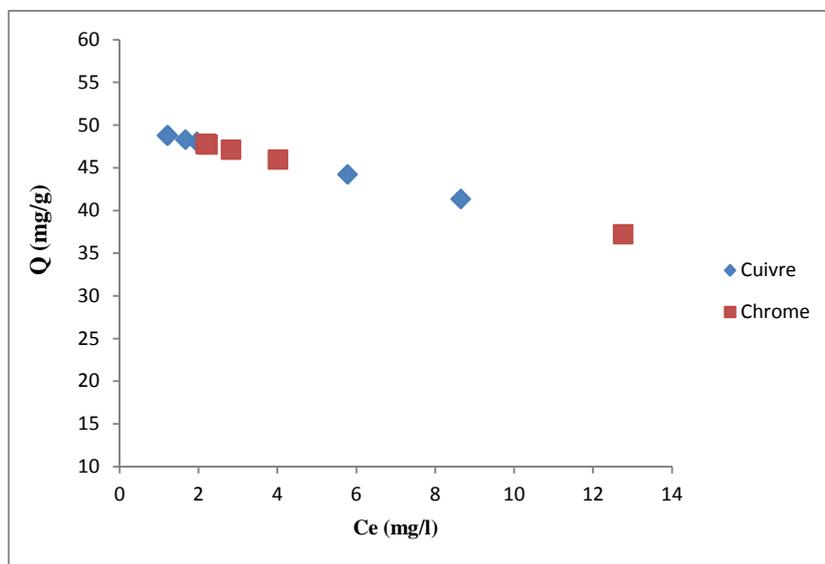


Figure 18 : Isotherme d'adsorption de Cu^{2+} et Cr^{3+} .

➤ Modélisation des résultats

La modélisation de l'isotherme d'adsorption est obtenue en utilisant deux modèles très utilisés dans la littérature à savoir celle de Langmuir et celle de Freundlich respectivement. Ce

Chapitre VI : Résultats et discussion

qui nous permet de déterminer la capacité théorique maximale d'adsorption (Q_m) et définir le modèle au quel obéit cette adsorption.

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

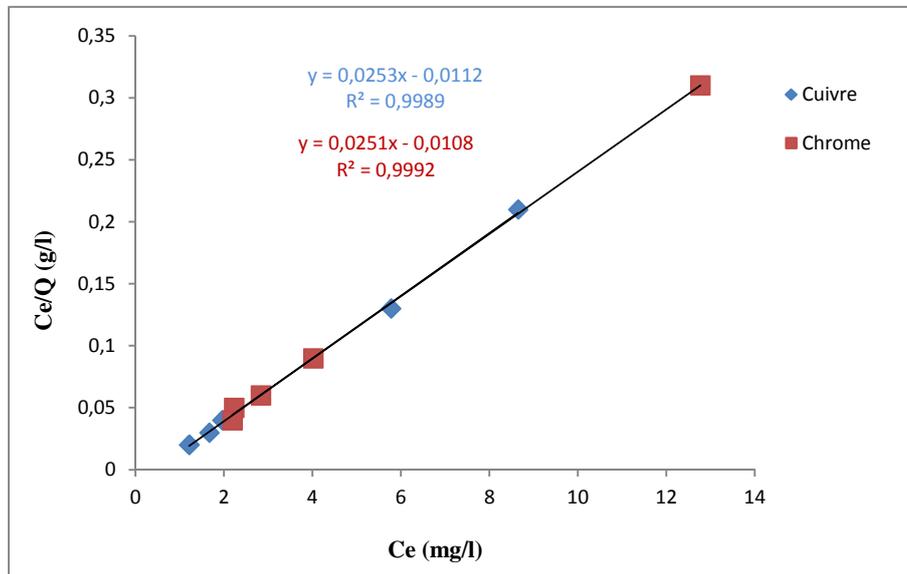


Figure 19 : Essai de modélisation de l'isotherme d'adsorption de Cuivre et de Chrome selon le modèle de Langmuir, $C_e/q = f(C_e)$.

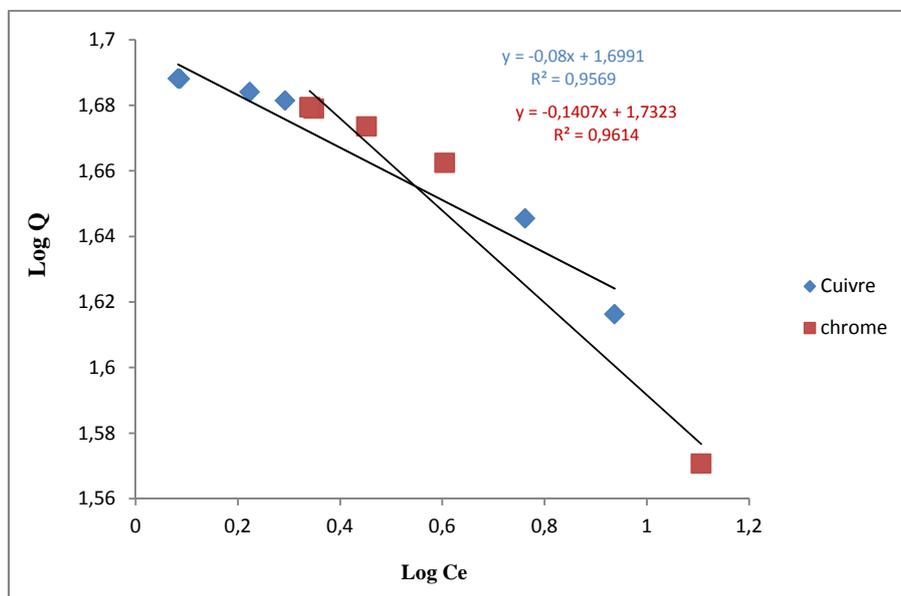


Figure 20 : Essai de modélisation de l'isotherme d'adsorption du Cuivre et du Chrome selon le modèle de Freundlich, $\text{Log } q = f(\text{Log } C_e)$.

Chapitre VI : Résultats et discussion

Nous remarquons que la linéarisation des isothermes d'adsorption du cuivre et du chrome est satisfaisante avec un bon coefficient de corrélation R^2 .

La détermination des constantes se fait à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de l'équation de la droite

Tableau 22 : Paramètres du modèle de Freundlich et Langmuir obtenus des essais de modélisation des isothermes d'adsorption des ions Cu^{2+} et Cr^{3+} sur le charbon actif préparé CAP.

	Paramètres de Langmuir		Paramètres de Freundlich	
	Qm (mg/g)	R^2	K	R^2
Cuivre (Cu^{2+})	40.32	0.9989	5.47	0.9569
Chrome (Cr^{3+})	39.84	0.9992	5.65	0.9614

D'après les résultats obtenus, la valeur de coefficient de corrélation R^2 relatif au modèle de Langmuir nous permet de constater que les isothermes d'adsorption des ions Cu^{2+} et Cr^{3+} s'adaptent bien avec ce modèle.

Conclusion

Devant la nécessité impérieuse de protéger l'environnement, des recherches ont été mises en œuvre pour trouver des solutions rentables économiquement, acceptables socialement et qui s'inscrivent dans le développement durable tout en respectant l'environnement. C'est dans cette perspective du développement durable que s'inscrit notre étude qui consiste à valoriser le grignon d'olive comme charbon actif par conversion thermochimique afin d'utiliser son pouvoir adsorbant dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds.

En effet, les résultats obtenus par caractérisation physico-chimique des charbons actifs préparés, nous ont permis de choisir le charbon le plus adapté au traitement des eaux polluées. Il s'agit du charbon actif obtenu par pyrolyse à 400°C (CAP) qui dispose des propriétés comparables à celles du charbon actif du commerce et meilleures que celles du charbon actif obtenu par carbonisation (CAC) à la même température.

Le charbon CAP possède les caractéristiques suivantes :

- Taux humidité : 3,7%
- Taux de cendres : 0,63%
- Porosité : 0,47
- PH : 4,74
- Granulométrie : 90% de l'échantillon à un diamètre inférieur à 43,85 μm .
- Indice d'iode : 939,8 mg/g.
- Indice de bleu de méthylène : 9,22 mg/g, avec un taux d'élimination T=92,2%.

En termes d'application et d'efficacité, les essais d'adsorption des ions de cuivre et de chrome sur le charbon préparé montrent que ce dernier possède une grande capacité d'adsorption des deux ions métalliques.

L'étude de l'effet du pH sur le phénomène d'adsorption montre que le pH acide est favorable pour l'adsorption des deux ions, avec un taux d'élimination de 97,56% pour le Cu^{2+} et de 95,60% pour le Cr^{3+} .

L'effet du temps de contact sur l'adsorption révèle que le temps d'équilibre est atteint au bout de 120 min pour le Cr^{3+} et 150 min pour le Cu^{2+} .

L'étude de l'effet de la concentration des solutions métalliques montre que le taux d'élimination des ions augmente avec la concentration initiale en métal.

Conclusion

A une concentration initiale de 100 mg/l, les taux d'élimination des ions Cu^{2+} et Cr^{3+} sont respectifs à 99,26% et 98,43%.

Les résultats obtenus de l'étude des propriétés du charbon actif, préparé à base des grignons d'olive, restent appréciables et comparables à celles du charbon actif du commerce.

La valorisation du grignon d'olive en charbon actif présente aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux chargées en métaux lourds et en colorants. Cette valorisation peu coûteuse rend les exploitations oléicoles plus rentables sur le plan économique et durables sur le plan environnemental.

La valorisation de ce déchet ligno-cellulosique est utile pour trois raisons :

- elle permet la réduction des quantités abondantes de ce déchet qui engendre la pollution de l'environnement ;
- elle permet sa transformation en matériaux utiles pour la purification de l'eau ;
- elle permet le développement de la filière de fabrication des charbons actifs, à l'échelle industrielle, pour le traitement des eaux polluées.

Références bibliographiques

ANONYME 1., 2000 : Centre d'activités régionales pour la production propre (CAR/PP) Espagne. *Prévention de pollution dans la production d'huile d'olive, plan d'action pour la méditerranée.*

ANONYME 2., 2011 : Centre national des technologies et de production plus propre (CNTPP), revue n°8. Algérie.

ANONYME 3., 2014 : Direction des statistiques agricoles (DSA) de Tizi-Ouzou : Statistique de l'oléiculture en grande Kabylie, bulletin annuel.

ANONYME 4., 1984, FAO : *Séminaire international sur l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale dans le bassin méditerranéen.* Synthèse réalisé par RENE SANSOUCY, Rome, Italie.

AL MARDINI F., 2008 : *Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles.* Thèse, Master, Chimie et microbiologie de l'eau, Université Poitiers 245 p.

AMERNI F., 2010 : *Etude de l'effet des radiations micro-ondes sur l'extraction par solvant de l'huile à partir de grignon d'olive.* Mémoire de magistère, Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

AMIRANTEN D O et al., 1993 : *Evolution technologique des installations d'extraction de l'huile d'olive.* Olivae 48, pp : 43-53.

ARCE DONOSA L., 1986 : *L'utilisation des sous-produits dérivés de l'olive et de l'huile d'olive avec alternative de consommation humaine et animale.* Olivae 51, pp : 31-33.

AYRAL C ., 2009 : *Elimination des polluants aromatiques par oxydation catalytiques sur charbon actif.* Thèse de doctorat en Génie des procédés et de l'environnement. Université de Toulouse, France.

BABAKHOYA N., 2010 : *Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels.* Mémoire de magistère, traitement des effluents industriels. Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, Algérie.

BENAMRAOUI F., 2014 : *Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture.* Mémoire de magistère en génie chimique. Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie.

Références bibliographiques

- BENSAHA S., 2010 : *La décontamination des eaux usées sur un support naturel*. Mémoire de magistère en chimie inorganique et environnement. Université Abou Bakar Belkaid, Tlemcen, Algérie.
- BEN YAHIA S, OUEDERNI A., 2009: *Hydrocarbon gas storage on activated carbon*. Unité de Recherche : Réacteurs Chimiques et Commande des Procédés, Université de Gabès. Tunisie.
- BOUCHELTA C., 2003 : *Etude de l'adsorption des métaux lourds Hg^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} et Cr^{6+} sur charbon actif en grains. Modélisation*. Mémoire de magistère en chimie des milieux dispersés. Université Moukhtar BADJI d'Annaba, Algérie.
- BOULKAH H., 2008: *Etude comparative de l'adsorption des ions Plomb sur différents adsorbants. Mémoire d'ingénieur, pollution chimique et environnement*. Université du 20 août 1955 Skikda, Algérie.
- BROUSSE G. et LOUSSERT R., 1978 : *L'olivier*. Ed : Maisonneuve, Larose, Paris.
- CHAOUCH N., 2014 : *Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées*. Thèse de doctorat en chimie. Université Hadj LAKHTAR, Batna, Algérie.
- CHERRAYE R., 2012 : *Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café Effet de taux (d'adjuvant)*. Mémoire master Génie chimique. Université Kasdi Merbah Ouargla.
- CHIMI H., 2006: *Technologie d'extraction de l'huile d'olive et gestion de sa qualité*. Transfert de technologie en agriculture - Bulletin mensuel d'information et de liaison du PNTTA N N°141. Maroc.
- CARDOT C., 1999 : *Les traitements de l'eau procédés physico-chimiques et biologiques*, cours et problèmes résolus. Génie de l'environnement, Ed. Ellipses.
- DI BENEDETTO M., 1997 : *Les métaux lourds*, Dossier SAM, Axe Génie des Procédés. Ecole Nationale Supérieure des mines. Saint Etienne.
- DIGIOVACCHINO L., 1996 : *L'influence des systèmes d'extraction sur la qualité de l'huile d'olive*. Olivae, Article N°63, pp: 52- 63.

Références bibliographiques

DJANOUN S : *Influence de l'hexane acidifié sur l'extraction de l'huile de grignon d'olives assistée par micro-ondes*. Mémoire de magistère en chimie de l'environnement, Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou.

FERNANDEZ IBAÑEZ E., 2002 : *Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous*. Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel.

GHALI S., 2008 : *Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux*. Mémoire de magistère, Pollution chimique et environnement. Université du 20 août 1955, Skikda.

GHARIB H, OUEDERNI A., 2005 : *Transformation du grignon d'olive Tunisien en charbon actif par voie chimique à l'acide phosphorique*. Récents Progrès en Génie des Procédés n° 92, Ed. SFGP, Paris.

Journal Officiel., 1993 : Décret exécutif N°93-160V, réglementant les rejets des effluents liquides industriels du 10 juillet 1993.

KADIRVELU K , THAMARAISELVI K , NAMASIVYAM C ., 2000. : *Removal of heavy metals industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste*. Bioresource Technology N° 76, pp 63-65.

KHALIL.B, GIRGIS.S, TAREK AM TAMFIK ., 2001: *Decomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones*. Chem. Technol. Biotechnol 76. p 1132-1140.

LAMRAOUI T, MAKHLOUF T, 2012 : *Valorisation d'un déchet de l'industrie oléicole: Le grignon d'olive*. Mémoire d'ingénieur, Biologie. Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou.

LOUAI N., 2009 : *Evaluation énergétique des déchets solides en Algérie, une situation climatique et un nouveau vecteur énergétique*. Thèse magister, physique énergétique. Université Elhadj LAKHDAR de Batna, Algérie.

MANOLE CREANGĂ C., 2007 : *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)*. L'institut national polytechnique de Toulouse, France.

METIDJI M ., 2014 : *Valorisation d'un déchet du bois pyrolysé pour la production du charbon actif*. Thèse magister, management des projets énergétique. Université M'Hamed BOUGARA, Boumerdes.

Références bibliographiques

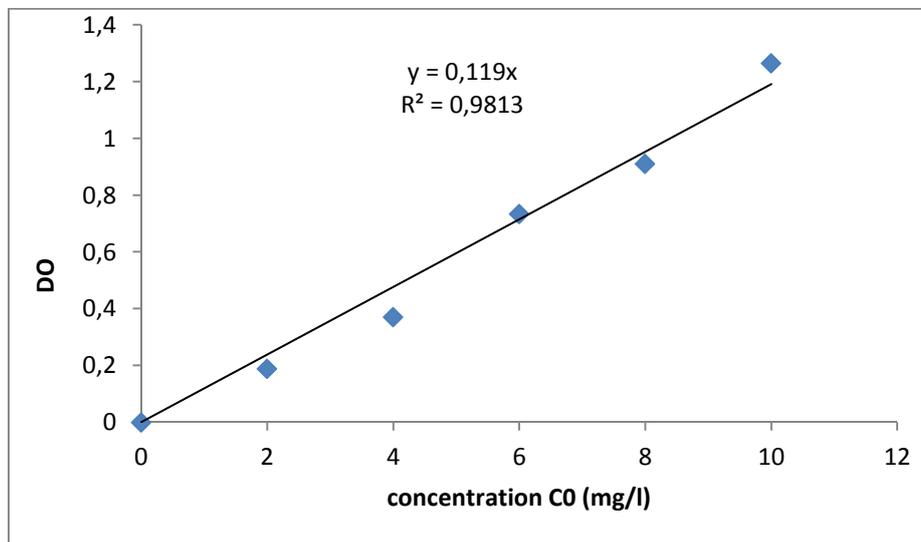
- MIMANNE G et al., 2014 : Etude de l'adsorption des métaux lourds (Pd et Cd) en solution aqueuse sur charbon actif et montmorillonite sodée de l'Ouest Algérien. J. Master Environ. Sci 5(4) 1298-1307. ISSN.2028-2508.
- MOLETTA R., 2006 : *Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires*. 2^{ème} édition Technique & Documentation, Lavoisier. Paris.
- MOREAU S., 2003 : L'adsorption et l'environnement. ENS 2003.
- MOUSSAOUI R., 2007: *Valorisation des sous-produits de l'huilerie d'olive : grignons et margines*. Thèse de doctorat spécialité chimie, option : chimie appliquée. Université de Tizi-Ouzou.
- NAIB N., 2006: *Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience*. Mémoire de Magister., université M'Hamed Bougara, Boumerdes.
- NAJAR-SOUISSI S et al: *Adsorption du phénol et du 2-nitrophénol sur un charbon actif à base de grignons d'olive*.
- NEFFZAOUI A., 1987: *Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous-produits*. Option méditerranéennes série Etudes pp 153-173.
- NEFFZAOUI A, ZAIDANI M., 1987 : *Les sous-produits de l'olivier*. Ezzaitouna, n°spec. Institut de l'olivier. Sfax.
- NEFFZAOUI A., 1991: *Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous-produits*., Option méditerranéennes série séminaire N°16, pp 101-108. Ecole supérieure d'horticulture. Sousse, Tunisie.
- REBBOUR., 2005: *Situation actuelle de l'oléiculture en Algérie*. Série économique : Agriculture N° 46.
- SALSLI M., 2002: *Modélisation de l'adsorption par charbons microporeux : Approche théorique et expérimentale*. Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel.
- SEDIRA N., 2013 : *Etude de l'adsorption des métaux lourds sur charbon actif issu de noyaux de dattes*. Thèse magister Environnement et traitement des eaux .Université Mohamed MASSADIA, Souk-Ahras.

Références bibliographiques

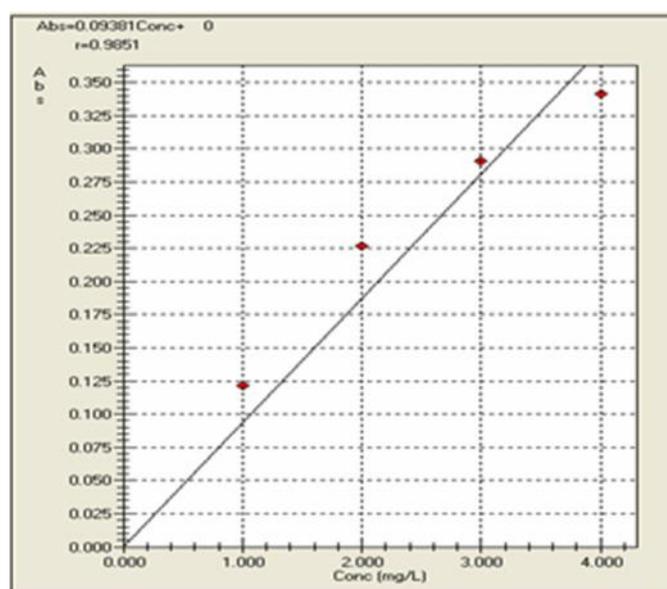
SEKIRIFA M., 2013 : *Etudes des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application aux traitements d'effluent aqueux*. Thèse doctorat, Génie chimique. Université Mokhtar BADJI, Annaba.

TALIDI A., 2006 : *Etude de l'élimination de chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur pyrophyllite traitée et non traitée*. Thèse doctorat, Electrochimie et chimie analytique. Université Mouhamed V, AQDAL.

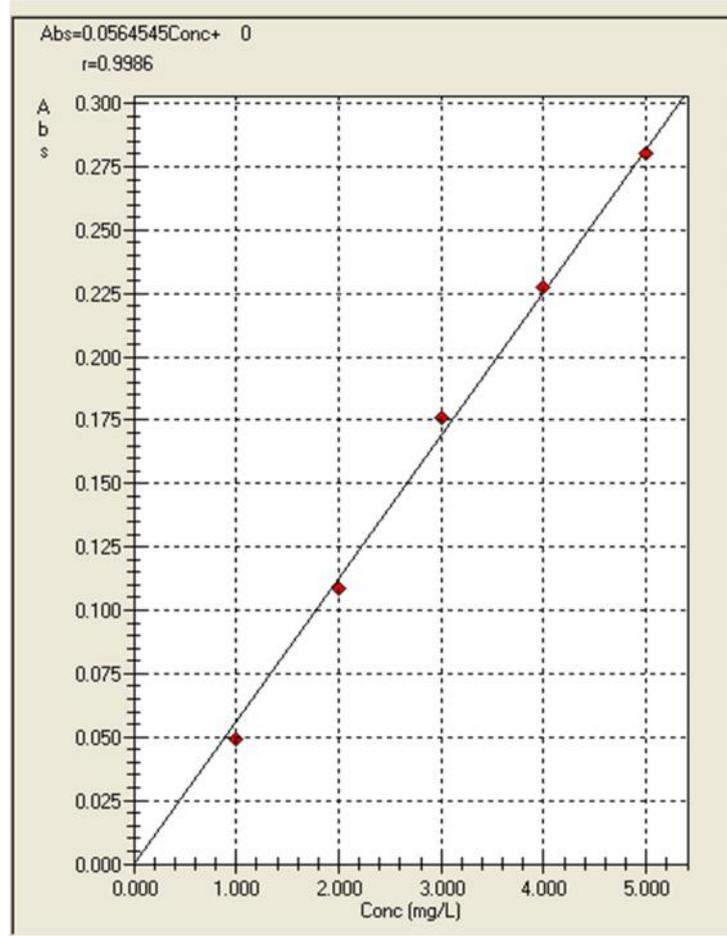
TAMBURINO V, ZIMBONE S.M, QUOTTRONE., 1999: *Accumulation et écoulement des margines sur le sol agricol*. *Olivae*, 76 : 36-45.



Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène



Courbe d'étalonnage de Chrome Cr^{3+} .



Courbe d'étalonnage de Cuivre Cu^{2+} .

Résumé

L'objectif de cette étude expérimentale consiste à valoriser un déchet de l'industrie agroalimentaire qui est le grignon d'olives, en fabriquant un charbon actif utilisable dans la filière de traitement des eaux en particulier l'élimination des métaux lourds.

Les noyaux d'olives sont carbonisés en absence d'oxygène (pyrolyse) à 400 °C pendant 60 min puis activés chimiquement avec une solution (H_3PO_4 et Cl_2Zn).

La caractérisation physico-chimique de charbon actif obtenu montre qu'il possède des propriétés comparables à celles de charbon actif du commerce. L'étude de son efficacité en terme d'adsorption des ions métalliques Cu^{2+} et Cr^{3+} révèle que le pH=3,5 est favorable pour l'adsorption des deux métaux avec un taux d'élimination de 95,60% pour le Cu^{2+} et 97,56% pour le Cu^{2+} . L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 120 min Cr^{3+} pour l'ion de et 150 min pour l'ion de Cu^{2+} . Le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en métal.

Mots clés : Grignon d'olive, valorisation des déchets, charbon actif, adsorption, métaux lourds.

Abstract

The aim of this experimental study is to reprocess waste from the food industry which is the olive stone, by manufacturing activated carbon usable in the water treatment field in particular the remove of heavy metals.

The olive stone are carbonized in the absence of oxygen (pyrolysis) at 400 °C for 60 min and then chemically activated with a solution (H_3PO_4 and Cl_2Zn).

The physicochemical characterization of activated carbon obtained shows that it has properties comparable to those of activated carbon trade. The study of its efficiency in terms of adsorption of metal ions Cu^{2+} and Cr^{3+} reveals that the pH = 3.5 is favorable for adsorption of both metals with a removal rate of 95.60% for Cr^{3+} and 97.56% for Cu^{2+} . The adsorption equilibrium is reached after 120 min for the ion of Cr^{3+} and 150 min for Cu^{2+} ion. The removal rate increases with the rise of the initial concentration of metal.

Keywords: Olive stone, waste recovery, activated carbon, adsorption, heavy metals.