

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie Organique

Par

M^{elle}. MELLOUK Ghania

Sur le thème

*Traitement par élimination d'un contaminant organique sur un
charbon actif végétal (Noyaux de dattes)*

Soutenu le : /06/2018

Devant le jury composé de :

Président : M^f. Makhloufia Mohamed

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Encadreur : M^f. Boutaleb Miloud

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examineur : M^f. Guendouzi Abdelkrim

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examineur : M^{me}. Zaoui Fatiha

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Année Universitaire 2017 – 2018

Remerciement

بسم الله الرحمن الرحيم

و الصلاة والسلام على سيدنا محمد

قال الله تعالى «يرفع الله الذين امنوا منكم و الذين اوتوا العلم درجات»

*Ce travail de recherche a été réalisé au département de chimie, à la faculté des Sciences de l'université **Dr. TAHAR MOULAY SAIDA.***

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

*J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **BOUTALEB Miloud,** directeur du mémoire pour son suivi, ses conseils judicieux et ses discussions qui m'ont beaucoup aidé au cours de cette étude.*

J'exprime toute ma reconnaissance envers tous les membres de mon jury.

*JE Remercie monsieur **MAKHLOUFIA Mohamed** Pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury. Je remercie également madame **ZAOUI Fatiha** et monsieur **GUENDOUIZI Abdelkrim** D'avoir acceptés d'examiner mon travail.*

Merci à toute ma famille et surtout mes parents, merci à tous ceux qui m'ont aidé sans exception. Je les remercie pour leur soutien permanent.

Enfin, je remercie, tous mes amis et collègues, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Merci à tous

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail en signe de respect, reconnaissance et de remerciement à mes chers parents qui m'ont aidé de près et de loin.

A mes chères sœurs Faïza, Sabrina, Fatima et Moufida.

A mes chers neveux et nièces Anis, Wassim, Manel, Lina et Nadine.

A Mes chers beau frères Noredine, Samir et Noredine 2.

A toutes mes chères amies Houda, Hanaa, Khairour, Mokhtarria et Aicha.

A tout ceux qui ont participé à l'élaboration de ce modeste travail et tous ceux qui me sont chers.

Et a toi

M^{lle} MELLOUK Ghania

LISTE DES FIGURES :

Chapitre I

Figure I.1 : charbon actif en poudre	8
Figure I.2 : charbon actif en grain	10
Figure I.3 : Structure d'un charbon actif	12
Figure I.4 : Structure poreuse du charbon actif.....	13

Chapitre II

Figure II.1 : Types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC.....	26
---	----

Chapitre III

Figure III.1 : Méthode d'utilisation du DDT.....	41
Figure III.2 : Structure du Dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT).....	42
Figure III.3 : Equation- bilan de la synthèse du DDT.....	44

Chapitre IV

Figure IV.1 : noyaux des dattes.....	47
Figure IV.2 : Schéma d'un Montage de filtration	50
Figure IV.3 : Cuve contenant la solution.....	51
Figure IV.4 : spectrophotomètre UV-1240 (pc) SHIMADZU.....	52

Chapitre V

Figure V.1 : spectre d'absorption UV-Visible du DDT.....	56
Figure V.2 : le graphe Absorbance en fonction de la concentration.....	57
Figure V.3 : graphe d'absorbance de DDT sur charbon actif.....	58
Figure V.4 : Absorbance en fonction du temps.....	59

Liste des figures

Figure V.5 : Variation de concentration DDT avec le temps	60
Figure V.6 : Pourcentage d'adsorption du DDT	63

LISTE DES TABLEAUX :

Chapitre I

Tableaux I.1 : Paramètre de caractérisation du charbon actif granulé10

Tableaux I.2 : Classification de porosité13

Chapitre II

Tableaux II.1 : Signification du facteur de séparation.....27

Chapitre IV

Tableaux IV.1 : composition de noyaux de dattes.....48

Chapitre V

Tableaux V.1 : Absorbance à différentes concentrations.....57

Tableaux V.2 : Absorbance au cours du temps de la solution DDT.....59

Tableaux V.3 : Absorbance et concentration DDT au cours du temps.....60

Tableaux V.4 : Rendement d'adsorption au cours du temps61

LISTE DES ABREVIATIONS

CAP	Charbon actif en poudre
CAG	Charbon actif en grain
CA	Charbon actif
CEC	Capacité échange cationique
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
COV	Composés organiques volatils
STEP	Traitement primaire élimine les matières en suspension
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
UV	Ultra Violet
PCB	Polychlorobiphényles
PCT	Polychloroterphényles
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
pH	Potentiel hydrogène
Abs	Absorbance

TABLE DES MATIÈRES

Remerciement	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	01
Bibliographie.....	03

CHAPITRE I : Charbon Actif

I.1 Généralité sur les adsorbants	05
I.2 Charbon actif.....	05
I.3 Procédés de fabrications de charbon actif	06
I.3.1 Carbonisation.....	06
I.3.2 Activation	06
I.3.2.1 Activation physique.....	07
I.3.2.2 Activation chimique.....	07
I.4 Composition du charbon actif.....	07
I.4.1 Charbon actif en poudre.....	08
I.4.1.1 Avantages.....	08
I.4.1.2 Inconvénients.....	09
I.4.1.3 Utilisation du charbon actif en poudre.....	09
I.4.2 Charbon actif granulé.....	10
I.4.2.1 Avantages.....	10
I.4.2.2 Inconvénients.....	11
I.4.2.3 Utilisation du charbon actif granulé.....	11
I.5 Propriétés du charbon actif.....	11
I.5.1 Propriétés physique.....	11
I.5.2 Propriétés chimique.....	14
I.6 Utilisations des charbons actifs.....	15

Table des matières

I.7 Régénération du charbon actif.....	16
Bibliographie.....	17

CHAPITRE II : Phénomène d'adsorption

II.1 Définition.....	20
II.2 Principe.....	20
II.3 Les différents types d'adsorption.....	20
II.3.1 Adsorption physique (physisorption).....	20
II.3.2 Adsorption chimique (chimisorption).....	21
II.4 Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	21
II.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	22
II.6 Application de l'adsorption en milieu liquide.....	24
II.7 Classifications des isothermes d'adsorption.....	25
II.8 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	25
II.8.1 Isotherme de Langmuir.....	27
II.8.2 Isotherme de Freundlich.....	28
II.9 Cinétique d'adsorption.....	29
Bibliographie	30

CHAPITRE III : Traitements des eaux et contaminants

III.1 Introduction	33
III.2 Traitement des eaux.....	33
III.2.1 Traitement biologique.....	33
III.2.2 Traitement physique.....	33
III.2.3 Traitement chimique.....	34
III.3 La pollution de l'eau.....	34
III.4 Source de pollution.....	34
III.4.1 Source naturelle.....	35

Table des matières

III.4.2 Source industrielle.....	35
III.4.3 Source agricole.....	36
III.5 Définition d'un polluant.....	37
III.6 Différents types des polluants.....	37
III.6.1 Polluants organnique.....	37
III.6.1.1 Impact sur la santé.....	38
III.6.1.2 Impact sur l'environnement.....	38
III.6.2 Polluants minéraux.....	39
III.6.2.1 Impact sur la santé.....	40
III.6.2.2 Impact sur l'environnement.....	40
III.7 Teste d'adsorption sur un type de polluant.....	41
III.7.1 Contaminants organochlorés.....	41
III.7.2 Exemple d'un organochlorés (DDT).....	41
III.7.3 Synthèse du DDT.....	44
Bibliographie.....	45
<i>CHAPITRE IV : Partie expérimentale</i>	
IV.1 Noyaux de dattes.....	47
IV.1.1 Définition.....	47
IV.1.2 Origines	47
IV.1.3 Composition chimique.....	48
IV.2 Préparation de la matière première.....	48
IV.3 Mode opératoire.....	49
IV.3.1 Carbonisation.....	49
IV.3.1 Activation.....	49
IV.3.3 Le rendement.....	49
IV.3.4 Filtration.....	49
IV.4 Loi de Beer-Lambert.....	51

Table des matières

IV.5 Spectrophotomètre.....	52
Bibliographie.....	53

CHAPITRE V : Résultats et discussions

V.1 Préparations des solutions.....	55
V.1.1 Eau bi-distillé.....	55
V.1.2 Adsorption du DDT.....	55
V.1.3 Spectre UV-Visible du DDT.....	56
V.2 Calcul de coefficient ϵ de DDT.....	57
V.3 Etude de la cinétique d'adsorption du DDT sur charbon actif.....	58
V.4 Courbe des concentrations restantes en solutions.....	60
V.5 Rendement d'adsorption du DDT.....	62
Conclusion générale.....	65

*INTRODUCTION
GENERALE*

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société et motivée, à côté d'études sur la réduction des facteurs créateurs de pollution, le développement croissant de recherches pour l'amélioration des méthodes de dépollution. Les sociétés consomment des quantités d'eau très importantes, pour un usage domestique ou industriel et l'utilisation de cette eau entraîne sa contamination par divers éléments (particules solides, bactéries, molécules organiques et minérales...). Une fois utilisée, l'eau est rejetée dans le milieu naturel, malgré le développement de la réutilisation. Cependant, le rejet direct dans l'environnement est la cause essentielle de l'impact de la pollution des eaux influant sur le milieu récepteur (faune et flore) et la santé humaine avant d'être rejetée, l'eau doit donc être traitée afin de minimiser son impact sur le milieu naturel [1].

L'industrie est l'une des causes principales de plusieurs problèmes environnementaux à partir des résidus et les sous-produits organiques tels que les pesticides, les colorants, les hydrocarbures ...etc [2]. La valorisation des sous-produits (organiques ou végétale) dans l'industrie par des moyens chimiques a attiré l'intérêt de plusieurs chercheurs pour deux buts principaux : la protection de l'environnement et l'exploitation économique [3]. Plusieurs techniques ont été employées pour valoriser les déchets agricoles pour l'élimination des polluants des effluents industriels par plusieurs méthodes telles que la filtration membranaire, l'absorption, l'extraction et l'adsorption.

Parmi les techniques les plus utilisées pour cette élimination est l'adsorption. Le charbon actif est devenu un outil utile dans les applications industrielles, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux, concrètement à partir des déchets agricoles [4].

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à la préparation et la caractérisation du charbon actif à partir de déchet végétale (noyaux de dattes) et nous avons étudié le pouvoir d'adsorption du dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) sur notre charbon actif.

Ce travail est subdivisé en deux parties :

- ✓ Une partie théorique qui est un rappel sur le charbon actif et le phénomène d'adsorption, sur le traitement des eaux et la contamination et sur le dichlorodiphényltrichloroéthane.
- ✓ Une partie expérimentale, nous présentons le mode de préparation et caractérisation des charbons actifs à base végétale, et son pouvoir d'adsorption avec une discussion des résultats obtenus à l'aide d'une cinétique d'adsorption.
- ✓ On terminera avec une conclusion générale.

Bibliographie

- [1]: J.REUNGOAT. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone: Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de toulouse, Université de toulouse ,2007.
- [2]: F.Lecheb, extraction et caractérisation physico-chimique et biologique de la matière grasse du noyau des dattes : essai d'incorporation dans une crème cosmétique de soin, mémoire Magister, université M'hamed Bougara Boumerdès 2010 ,p.1.
- [3]: T.Djidel, Etude de la preparation d'un charbon actif à partir des grain d'olives et application sur des rejets industriels, Mémoire Magister, université Mohamed Boudiaf d'Oran, 21 Avril 2011,p.2.
- [4]: F. Boudrahem, A. Soualah, F. Aissani-Benissad, Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride, Chem. Eng. Data vol. 56, pp.1946-1955 (2011).



Chapitre I : Charbon Actif

I. Généralités sur les adsorbants

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100m²/g et jusqu'à ou plus de 1000m²/g), cette propriété est très utile pour maximiser la capacité d'adsorption (quantité adsorbé par unité de masse d'adsorbant) [1] [2].

II. Charbon actif

Les propriétés d'adsorption des charbons actifs sont étudiées depuis plusieurs décennies dans des domaines variés allant des industries chimiques et pharmaceutiques aux applications environnementales. De plus, l'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [3].

Les charbons actifs sont des substances de grand intérêt ; leurs propriétés sorptives sont utilisées pour séparer des composés minéraux, organiques ou purifier des solutions liquides par extraction de polluants, les applications principales du charbon actif sont entre autres la purification, décoloration, désodorisation et en général la désintoxication des eaux potable ainsi que la purification de l'air et des produit chimiques alimentaires [4].

Les charbons actifs sont les adsorbants à très large spectre, la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les plus mal fixées étant les molécules les plus courtes, c'est-à-dire qui contiennent moins de trois atomes de carbone (exemple : alcool simple) [5].

Les molécules plus lourdes exemple : les composés aromatiques des hydrocarbures sont au contraire bien fixés.

Les charbons actifs sont les plus anciens adsorbants fabriqués industriellement. Ils peuvent être produits à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone organique d'origine végétale ou animale et un faible pourcentage en matière inorganiques, après un traitement convenable. Pour des raisons économiques, on utilise principalement bois, lignite, houille, noyaux de dattes , résidus pétroliers, sans oublier les coques de noix de coco toujours utilisées pour la production de charbons actifs performants pour l'adsorption des gaz [5].

III. Procédés de fabrication du charbon actif

III.1. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène) [6]. La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ $10\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) Et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation. Les différents paramètres déterminants la qualité, les propriétés et le rendement du carbonisât sont [7] :

- ✓ La qualité du matériau de départ ;
- ✓ Le temps de résidence dans le four ;
- ✓ La vitesse du chauffage du four ;
- ✓ La température finale de pyrolyse.

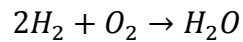
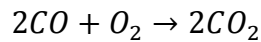
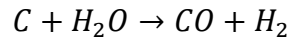
III.2. Activation

L'objectif du processus d'activation est d'augmenter le volume et la surface spécifique, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de carbonisation, la nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse déterminant la structure et la largeur des pores [7]. L'activation supprime certaines structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuilletts aromatiques aux agents d'activation (vapeur d'eau, CO_2 , HH_3PO_4 , ZnCl_2 , NaOH ...). L'activation du composé carboné original peut se faire suivant deux procédés [8] :

III.2.1. L'activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon à haute température (800 à 1000 C°) à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures, les réactifs gazeux principalement utilisés sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse du charbon obtenu peut changer. Par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la

microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges. Comme tous ces gaz peuvent être employés seuls ou en mélange. Dans ce processus, les matières désorganisées carbonées obstruant les pores sont éliminées par la réaction suivante :



Réactions types rencontrées lors de l'activation physique.

Le contrôle de la température est un paramètre important car au-dessus de 1000 C°, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800C° la réaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement inintéressante. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine (pores étroits) [7] [8].

III.2.2. L'activation chimique

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique est classiquement réalisée simultanément avec l'étape de carbonisation en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, le chlorure de zinc, des sels de cuivre ou le potasse. Le matériau brut est imprégné d'un de ces agents chimiques puis chauffé sous atmosphère inerte entre 400C° et 600C°. Les revues portant sur cette voie d'activation montrent que la taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [7] [8].

IV. Composition du charbon actif

La structure du charbon actif est voisine de celle du graphite. Elle se présente sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers. La surface spécifique est la caractéristique essentielle pour permettre l'adsorption des solutés. La taille des bactéries ne leur permet pas de pénétrer à l'intérieur du charbon. Elles se développent en surface et forment un bio-film [9].

Le charbon actif est disponible sous deux formes différentes: en poudre ou en granulé.

IV.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 µm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur [9]. Le PAC est ajoutée continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'une inter-oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue [10] [11].



Figure I.1 : Charbon actif en poudre

IV.1.1. Avantages

- ✓ Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé;
- ✓ Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires;
- ✓ L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

IV.1.2. Inconvénients

- ✓ Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde;
- ✓ Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajoutés une quantité très importante de charbon actif en poudre;
- ✓ La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable et limité à 80 mg.L^{-1} .

IV.1.3. Utilisation du charbon actif en poudre (CAP)

- ✓ Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents floculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau;
- ✓ Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.

IV.2. Charbon actif en granulé (CAG)

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG. Les pesticides et les composés sapides sont les principaux micropolluants organiques [9]. L'élimination de la matière organique sous forme de carbone organique dissous biodégradable fait appel aux phénomènes d'adsorption et de biodégradation. Cette bio-élimination est rendue possible par la présence d'une biomasse colonisatrice de la surface du charbon, cette colonisation du filtre demande 1 à 2 mois [10].

La nitrification de l'ammonium, la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, sont les autres potentialités du charbon actifs en grains [11].

Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Il faut tenir compte des paramètres suivants dans tableau 1 lors du choix du charbon actif [9].

Matériaux utilisé pour la fabrication du charbon activé : marne, bois, noix de coco.

Forme	Extrudé, broyé
Taille des grains	0,25-3 mm
	1,4-2,2 mm
Friabilité 750	10-50%
	20-100%
Densité	0,20-0,55
Surface spécifique	500-1300m ² .g ⁻¹
% de cendres	4-12

Tableau I.1 : Paramètre de caractérisation du charbon actif granulé [9].



Figure I.2 : Charbon actif en grain

IV.2.1. Avantages

- ✓ Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants ;
- ✓ Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité ;
- ✓ Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité ;
- ✓ Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs ;
- ✓ Il est facilement disponible et de bon marché.

IV.2.2. Inconvénients

- ✓ Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le cout et responsabilité;
- ✓ Durée de vie limitée ;
- ✓ Pré-filtration : les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas;
- ✓ Coût : le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher.

IV.2.3. Utilisation du charbon actif granulé (CAG)

- ✓ Le charbon actif granulé est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur, demande en désinfectant;
- ✓ Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique. L'élimination de la matière organique sous forme de carbone dissous;
- ✓ Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates;
- ✓ Il est utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants;
- ✓ Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous.

V. Propriété du charbon actif

V.1 Propriétés physiques

V.1.1 Structure du charbon actif

Un charbon actif est constitué d'un agencement désordonné de microcristaux de tailles variables (5 à 150 Å). Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å. La présence d'hétéroatome conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupement fonctionnel sur les arrêts des microcristaux [12].

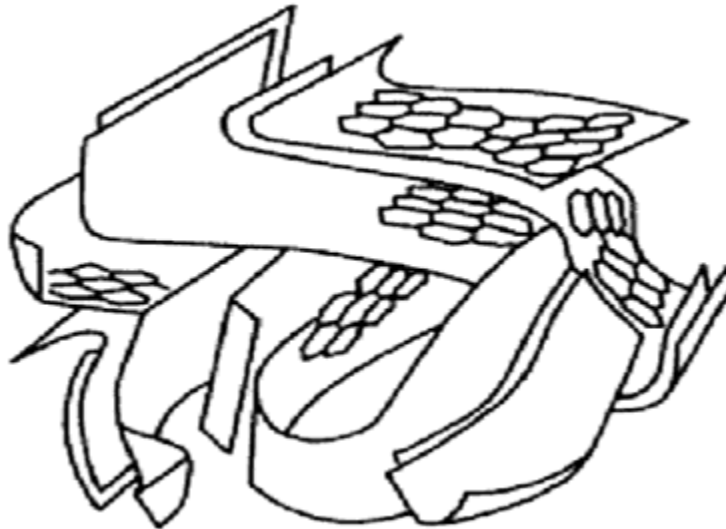


Figure I.3 : Structure d'un charbon actif.

V.1.2. Le degré d'activation

Si inférieur à 50%, il y a production de micro- et méso-pores. Une activation supérieure conduit à la formation de macropores au détriment d'une microporosité.

Il est important de connaître la distribution de la taille des pores, pour pouvoir définir l'utilisation du matériau [13].

V.1.3. La surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse (m^2/g), elle est développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire, elle est rapportée à l'unité de masse de charbon et peut atteindre $2700 m^2/g$ [14].

V.1.4. La porosité

La texture poreuse est en général caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux. Que ce soit pour le charbon actif en grain ou en poudre, la structure poreuse est hétérogène. [13][15]

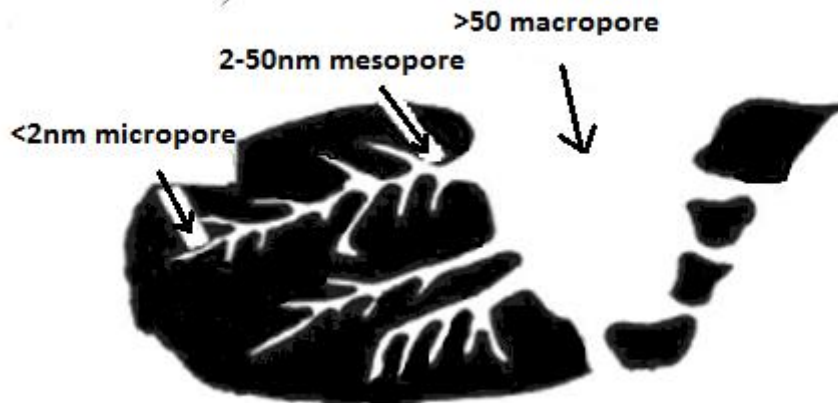


Figure I.4 : Structure poreuse du charbon actif.

Type de pores	Rayon (nm)	Surface spécifique (m ² /G)	Volume massique (ml /g)
Micropores	< 2	600 – 1500	0,2 – 0,6
Mésopores	2 – 5	20 – 70	0,02 – 0,1
Macropores	>50	0,5 – 2	0,2 – 0,8

Tableau I.2 : Classification de porosité [13]

Le nombre de la distribution des pores dans ces trois catégories ont une influence importance sur les propriétés adsorptives du charbon actif. Les macropores jouent un rôle faible dans le processus d'adsorption mais leur importance provient du fait qu'ils permettent l'accès rapide dans les méso et les micropores.

Les mésopores sont le groupe de pores le plus important pour l'adsorption des molécules organiques, tandis que les micropores sont responsables principalement du déplacement des composés plus petits [13].

V.1.5. La granulométrie

Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est favoriser [15].

V.1.6. La dureté

Elle informe sur la résistance du matériau. C'est un facteur important pour le dimensionnement du système de traitement et sa durée de vie. Il permet de d'évaluer la formation de poussières fines nuisibles au fonctionnement des installations et indique si l'intégrité physique du CAP est maintenue lors d'un rétrolavage. Il dépend de la matière première et du niveau d'activation [14].

V.1.7. La densité

La densité dépend beaucoup de la matière première, du processus de fabrication, du mode d'activation (activation à la vapeur ou par le biais de produits chimiques) et la finalité du produit. À titre d'exemple, le charbon à base de bois affiche une densité moins élevée que le charbon à base de houille [14].

Elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique normalement une meilleure qualité de charbon actif. Elle est exprimée en kg^3/m [15].

V.1.8. Le pH

Le pH des charbons dépend de la matière première du processus de fabrication, il peut être amené à la valeur désirée par lavage ou par traitement ultérieur.

Les charbons activés peuvent avoir des pics d'alcalinité de durée significative lorsqu'ils sont mis en service, l'augmentation du pH et sa durée dépend du type de charbon actif et de la composition chimique de l'eau traité [16].

V.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles [17].

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

Les charbons de type L qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile.

Les charbons de type H au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe.

VI. Utilisations des charbons actifs

Les domaines d'applications des charbons actifs sont nombreux et sont utilisés dans la plupart des procédés industriels. Ils interviennent dans les industries chimiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires.

VI.1. Médecine [18]

- ✓ Chélateur dans un grand nombre d'intoxication;
- ✓ anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées;
- ✓ Dans les cas de gastro-entérites, de gastralgies et dans les états d'infection de l'intestin accompagnés de constipation;
- ✓ Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences;
- ✓ Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol total et en particulier du taux des LDL;
- ✓ certains vont même l'utiliser, en tant que cataplasme (mêlé avec de l'eau) pour tenter de contrer, juste après la morsure, les effets d'un venin de serpents, de piqûres d'hyménoptères (abeilles...), d'arachnides (araignées...) et de cœlentérés (anémone de mer...). L'efficacité de cette dernière utilisation n'est pas garantie.

VI.2. Industrie chimique [19]

- ✓ Décoloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires;
- ✓ Elimination des hydrocarbures dans l'eau;
- ✓ Traitement des effluents liquides;
- ✓ Support pour métaux catalytiques ultra divisés (platine ou nickel sur charbon actif);
- ✓ Traitements des gaz (Composés Organiques Volatils COV);
- ✓ Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif);
- ✓ Stockage de l'hydrogène (nano-fibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).

VI.3. Agroalimentaire [16]

- ✓ Purification des huiles végétales et animales;
- ✓ Détachage des vins blancs, comme le Champagne produit à partir de raisin noir;
- ✓ Décoloration du sucre;
- ✓ Décoloration des édulcorants (glucose, saccharose), des acides organiques issus de procédés;
- ✓ fermentaires, des acides aminés et des vitamines.

VI.4. Filtration [19]

- ✓ Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé exemple : hotte de cuisine;
- ✓ Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides ;
- ✓ Filtres à cigarettes.

VI. Régénération du charbon actif [20]

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le CA se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant.

Il existe un certain nombre de techniques de régénération : thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou encore biologique.

Le charbon actif en poudre est utilisé sans régénération.

Le charbon actif en granulé peut être régénéré de deux manières :

- ✓ Régénération par la vapeur;
- ✓ Régénération par chauffage en présence de gaz inerte.

Bibliographie

- [1]: R. PAPIN, technique de l'ingénieur, « l'adsorption J2730, J2731 ».
- [2]: I. GUERRADI ; A.HECHACHNA ; Utilisation industrielle du charbon actif université Amar Thladji de laghouat Algérie. Licence 2013.
- [3]: F.BENAMRAOUI élimination des colorants cationiques par des charbons actif synthétisé à partir des résidus de l'agriculture ; université A.FARHAT Setif ; magister 2014 ; p12-p13.
- [4]: Z.Belkabir ; valorisation des déchets agro-alimentaire cas des grignons d'olives ; université M.BOUGARA Boumerdes ; magister 2007 ; p37.
- [5]: F.HAMAMOU ; étude de la rétention de l' eu^{+3} et du rose bengale par du charbon actif ; université Dr.T.MOULAY Saida ; master 2013 ; p02.
- [6]: T.TADJLA ; étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olive et applications sur les rejets industrielles ; université Med-BOUDIAF Oran ; magister 2011.
- [7]: P.GRAH ; traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif ; université P.VERLAIN Metz ; doctorat 2009.
- [8]: M.DOUADI-A.MEDAKEN étude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif ; université M.KASDI Ouargla ; master 2017.
- [9]: C.AYRAL ; élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif ; université toulouse ; thèse doctorat ; 2009.
- [10]: Article composition du charbon actif CHEMVIRON.
- [11]: E.FERNANDEZ étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et moux ; université de GRANADA ; doctorat 2002.
- [12]: M.CHENINE préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique ; université K-MERRABAH Ouargla ; master 2012.
- [13]: J.OMLIN-L.CHESAUX ; évaluation du charbon actif en poudre pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines ; école LOUSANNE 2010.
- [14]: A.BENARIMA-R.KOUADRI MOULAY Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs, université M.KASDI ouargla, master 2017.
- [15]: S.M.MANOCHA, Parous carbon Department of Materials Science, Sardar Patel University, Vallabh Vidyanagar 388 120, India, 2003, Vol. 28, parts 1 et 2.

[16]: M.MADANI, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), université M.KHAIDAR Biskra, master 2014.

[17]: LAHRECHE Saadia-MOKHTARI Khadidja Etude de l'adsorption d'un charbon actif élaboré à base végétale.

[18]: Charbon actif ; le parisien SANSAGENT.

[19]: Adsorption sur charbon actif ; LENNTECH.

[20] : MOUMENINE Sarah Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, université A.BELKAID Tlemcen 2011.

*Chapitre II : Phénomène
d'Adsorption*

I. Définition

L'adsorption est un phénomène dans lequel les atomes ou les molécules d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance [1], ce qui revient à dire qu'ils se concentrent à l'interface (surface de séparation des deux phases en présence) il y a cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës :

Gaz /liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide et chacun de ces types d'interface, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

L'adsorption par un solide peut donc être définie comme étant le phénomène d'enlèvement de molécules ou d'atomes d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de se solide. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé « adsorbant ». Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé « adsorbat ». [2]

II. Principe

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbant) de fixer sur leur surface certains gaz (adsorbat).

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimique : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes [3].

III. Les différents types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorptions : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption

III.1 L'adsorption physique (physisorption)

La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de *Van Der Waals* et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadruple pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [4] [5].

III.2 Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation [6].

L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques.

L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 KJ/mole : la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couche multimoléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [5].

IV. Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Expérimentalement, il est souvent possible de distinguer entre les deux types d'adsorption; mais, dans certain cas, il est nécessaire d'examiner plusieurs critères simultanément pour pouvoir conclure.

IV.1. Nature des forces

La physisorption est causée par des forces d'interaction moléculaire, qui ont pour origine les attractions se manifestent entre les dipôles instantanés et induits, lors du rapprochement des molécules se trouvant sur les sites d'adsorption du solide. Pour cette raison l'adsorption physique est appelée adsorption de Van Der Waals.

La chimisorption implique un réarrangement d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide qui interagissent avec pour conséquence la formation d'une liaison chimique qui peut être covalente, polaire ou ionique quand il y a transfert d'électron.

IV.2. La chaleur d'adsorption

La chaleur dégagée lors de l'adsorption est probablement le plus important de ces critères.

En physisorption la chaleur libérée par mole de gaz adsorbée est généralement comprise entre 2 et 6 Kcal/mol, mais des valeurs allant jusqu'à 40 Kcal/mol peuvent être trouvées.

En chimisorption, cette chaleur est rarement inférieure à 40 Kcal/mol. Elle est de quelques dizaines de Kcal/mol. Cependant des valeurs inférieures comparables aux chaleurs d'adsorption physique peuvent être rencontrées. Ceci étant dû au concept d'adsorption endothermique.

IV.3. La vitesse du processus d'adsorption et de désorption

L'adsorption physique s'établit très rapidement parce qu'elle ne requiert pas d'énergie d'activation

La chimisorption par contre, comme beaucoup de processus, requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus.

V. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivant :

V.1 Structure de l'adsorbant

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

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (Montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 80 m²/g. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel [6].

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m²/g) caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-

floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH [7].

Dans ce cas la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de pore < 2 nm) pour la plupart des applications en traitement de l'air afin d'obtenir une bonne adsorption.

Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter directement :

- ✓ La nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction;
- ✓ La capacité d'échange cationique (CEC) : Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur [7].

V.2. Influence de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDENIUS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube : l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues.

Dans une solution multi composée, la compétition de plusieurs espèces pour l'occupation par adsorption des sites actifs réduit les quantités adsorbées dans la solution donnée [8].

V.3. Influence de pH

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides ou moléculaires [9].

V.4. Influence de la température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'avec une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimie sorption). L'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [10].

V.5. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organique à solubilité limité en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivé chloré, phénols, et autres dérivés benzéniques) et importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [11].

VI. Application de l'adsorption en milieu liquide [12] [13]

VI.1. Réalisation

Deux méthodes de travail peuvent être mises en œuvre pour le traitement de liquides par adsorbants solides :

VI.1.1. Percolation

Dans ce procédé, le liquide à traiter s'écoule à travers un lit épais de l'adsorbant, ce dernier est en général granulé et doit avoir une résistance mécanique suffisante et une granulométrie convenable, la vitesse d'adsorption étant relativement lente.

L'écoulement du liquide se fait par pesanteur, on arrête l'adsorption lorsque l'effluent n'a plus la quantité requise.

VI.1.2. Contact et filtration

Cette méthode permet d'augmenter la vitesse d'adsorption par l'emploi de grains plus fins, dans ce cas l'adsorption, à l'état pulvérulent, est mélangé avec la solution à traité, le mélange est porté à température convenable , agité et séparé, après un temps de contact suffisant, par filtration ou par sédimentation et filtration.

VI.2. Les diverses applications

Les applications de l'adsorption en phase liquide peuvent être classées en deux domaines :

VI.2.1 Traitement des solutions diluées

Les solutions diluées sont formées d'un constituant principal «le solvant » et d'un ou plusieurs constituants en faible concentration qui sont considérés comme des impuretés.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées sont multiples :

- ✓ La décoloration des liqueurs de sucreries pour obtenir un sucre blanc (raffinage du sucre);
- ✓ L'élimination de polluants dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires;
- ✓ Le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulé pour éliminer les goûts et les odeurs résiduels;
- ✓ La purification de divers produits pétroliers;
- ✓ La dessiccation de produits organique industriels.

VI.2.2. Fractionnement des mélanges liquides

La méthode de fractionnement est basée sur les différentes vitesses d'adsorption des substances différentes sur un adsorbant donné. Il existe peu de procédés permettant des fractionnements à grande échelle par adsorption, à partir de mélanges importants comme les produits pétroliers.

VII. Classification des isothermes d'adsorption

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La figure... reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification BET. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide [14].

TYPE I :

Isotherme dite « de Langmuir ». Le type d'isotherme le plus simple a été défini par Langmuir. La surface du solide adsorbant est assimilée à un nombre de sites d'adsorption définis. Les sites sont occupés au fur et à mesure par les composés adsorbables présents en solution jusqu'à la formation d'une monocouche de molécules occupant les sites disponibles du matériau adsorbant. Quand tous les sites d'adsorption du matériau sont occupés, l'augmentation de la concentration d'adsorbat en solution n'augmentera pas la quantité adsorbée ; la quantité maximale adsorbée est atteinte. Il y a apparition d'un plateau sur la courbe isotherme, indiquant la saturation de l'adsorbant [15] [16].

TYPE II :

Adsorption multicouche, représente de nombreux cas. Le point B est considéré comme le point où la monocouche est atteinte. Contrairement à l'isotherme décrite par Langmuir, dans ce cas, une fois la monocouche atteinte, si la concentration d'adsorbat augmente il y a formation d'une nouvelle couche recouvrant la première couche adsorbée [15] [16].

TYPE III :

Cette isotherme est observée lors de l'adsorption de certains gaz sur des solides. Elle traduit une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz (ex : azote adsorbé sur de la glace) [15] [16].

TYPE IV et V :

Ces isothermes sont, comme celles du type III, observées lors de l'adsorption de gaz sur des solides. Ces deux types d'isothermes traduisent des phénomènes de condensation capillaire induisant un retard ou une précocité de l'atteinte du plateau de saturation. Lors de la désorption, l'isotherme peut être différente de l'isotherme d'adsorption, toujours à cause de ces phénomènes de retard/précocité dus à la condensation de gaz dans les pores de l'adsorbant (effet d'hystérésis) [15] [16].

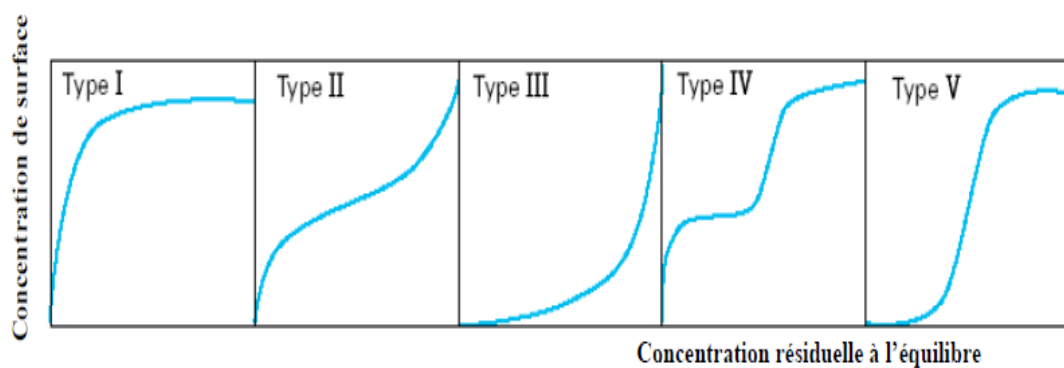


Figure II.1. Types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC

VIII .Modélisation des isothermes d'adsorption

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich.

La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe appelée « isotherme d'adsorption ».

Dans le cas des solutions ioniques en contact avec un solide, on s'intéresse à la quantité du métal adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

La capacité d'adsorption est maximale lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre.

VIII.1. Isotherme de Langmuir

C'est la plus utilisée, elle repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ La surface comporte un nombre bien déterminé et constant de sites d'adsorption uniformément distribués sur la surface du solide, chaque site ne pouvant recevoir qu'une seule entité d'adsorbat.
- ✓ Tous les sites ont la même énergie c'est-à-dire qu'ils sont thermodynamiquement identiques, ce qui implique que la chaleur d'adsorption indépendante du taux de recouvrement [17].

Cette isotherme peut être représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{KbC_{eq}}{1 + KC_{eq}}$$

C_{eq} : concentration de l'adsorbat à l'équilibre en (mg/L).

q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K : constante spécifique à l'adsorbant, en rapport avec l'énergie d'adsorption.

b : capacité maximale d'adsorption correspondant à une monocouche complète (mg/g).

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L (Tableau I.1) défini par Ozcan [18].

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

Valeur de R_L	Types de l'isotherme
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

Tableau II.1 : Signification du facteur de séparation R_L [18]

VIII.2. Isotherme de Freundlich

En général, pour de faibles concentrations de produits dissous, on observe que le taux d'adsorption est en fonction de la concentration de la substance dissoute et suit la loi de Freundlich qui s'écrit :

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n}$$

q_e : masse de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en mg/g.

K_f : Constante de l'isotherme ayant rapport avec l'énergie d'adsorption.

n : valeur empirique propre au système étudié, ayant rapport avec intensité.

L'évaluation Freundlich est empirique mais souvent utile pour la description des données.

Le tracé de $\ln q_e$, en fonction de $\ln C_{eq}$ donne une droite d'ordonnée à l'origine, la constante $\ln K_f$ est un indicateur de la capacité d'adsorption et est égale à la valeur de q_e lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1 ($\ln C_{eq} = 0$), et de pente $1/n$ représentant l'intensité de l'adsorption dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température dont la valeur est encadrée selon $0,3 < n < 0,5$ pour une bonne vérification du modèle [19].

IX. Cinétique d'adsorption

La cinétique de l'adsorption présente un intérêt considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle basée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour améliorer un adsorbant et pour atteindre la cinétique la plus rapide possible [20].

En général le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide peut être divisé en trois étapes :

- ✓ Le transfert de masse externe : ce qui implique le transfert de l'adsorbat à la surface de la particule d'adsorbant;
- ✓ Le transfert de masse interne : c'est la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant;
- ✓ L'adsorption proprement dite : cette étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides.

Chapitre II : Phénomène d'Adsorption

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse de couche externe qui contrôle la vitesse d'adsorption, alors qu'en présence d'adsorbants poreux, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption. La cinétique de l'adsorption et de désorption sur un adsorbant poreux devenue un sujet important, dans le processus de séparation et purification [21,22].

Bibliographie

- [1]: L.ROBEL, 1989, Opération unitaire (Adsorption), Technique d'ingénieur, J2,J2730.
- [2]: F.EDELINE, 1992, L'épuration physico-chimique des eaux: théorie et technologie, Edition Cebedoc,Lavoisier
- [3]: S. MASTREAU, traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail, ED 4263, institut paris cedex 2006.
- [4]: C. D. S. TOMLIN,The pesticide manual, a world compendium, British CropProtectionCouncil, Farnham, Surrey, 11ème edition, 68-125, 1997.
- [5]: M. CHENINE, Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master, université KasdiMerbah Ouargla, 2012, p.9-10.
- [6]: W. J. WEBER., B. M. Vanvielt., Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor., 1, 15, 1980
- [7]: F.L. SLEJKO, Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York 1985.
- [8]: M. SUZUKI, Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam1990.
- [9]: D.MERIDJA, Chap II adsorption, génie des procédés des matériaux.
- [10]: S.BENDOUCHE, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, université Boumerdes, magister 2009, p72.
- [11]: L. ROBERT, F. DARDEL, Adsorption J 2730, Traité Génie des procédés (1988).
- [12]: S.GENDRAULT DERVEAUX, Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine, école de lyon, doctorat 2004.
- [13]:A.BORSALI-M.HAMMOU, « adsorption du mercure par une plante saharienne », mémoire de fin d'étude, université de Mostaganem 2004-2005.
- [14]: F.BOUAZZA, élimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, université Tlemcen, magister 2012.
- [15]: N. BOUZIANE, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Magister en Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).

- [16]: C.H.Giles., D.Smith, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherme, *Colloid Interf, Sci*, Vol 47, 1974.
- [17]: D. M. NEVSKAIA, A. Guerrero-Ruiz, Comparative study of the adsorption from aqueous solutions and the desorption of phenol and nonylphenol substrates on activated carbons, *Journal of Colloid and Interface Science* vol. 234, p.316–321 (2001).
- [18]: J. Jr. WEBER, Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Wiley interscience, N Y. Chap. 5 (1972) 199-259.
- [19]: F. EDELINE, L'épuration physico-chimique de l'eau. 4^{ème} Edition, CEBDOC Tec & Doc, Paris. (1998).
- [20]: ARIVOLI, S.ARIVOLI, M.THENKUZHALI, P.MARTIN DEVA. Adsorption of rhodamine B by acid activated carbon-Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies the electronic. *J. Chemi*, 2009, p. 138-155.
- [21]: M.HEMA, P.MARTIN DEVA, Adsorption of malachite green onto carbon prepared from borassus bark. *J. Arabia. Scien. Engine*, 2009, p. 677-681.
- [22]: WANG, L; JIANG, Z; ZHAO, R; CONG, L; LI,Y; CHENGLU, Z. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale*Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynami studies. *Desal*, 254, 2010, p.-68-74.

*Chapitre III : Traitement des eaux
et des contaminants*

I. Introduction

L'homme a toujours eu comme souci de préserver et aussi accroître ses ressources en eau dont la pollution est fondamentalement causée par le développement considérable de ses activités humaines et industrielles [1], un très grand nombre de polluants émergents tels que les résidus médicamenteux, les pesticides, les produits de soin corporel, les retardateurs de flamme. Sont détectés dans les rejets de station d'épuration. Ces rejets peuvent constituer une source de contamination importante [2], ce problème ne se traite plus à l'échelle locale ou régionale mais il est devenu de dimension mondiale [1].

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution.

II. Traitements des eaux

Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, d'une autre manière dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent traité et de leur concentration [3].

II.1. Traitement biologique

Les traitements biologiques réalisent la dégradation de contaminants par des microorganismes. Leur faible coût opératoire lié à leur faible consommation énergétique est un grand avantage. De plus ils peuvent détruire la plupart des composés carbonés présents sous forme soluble tels que les sucres, graisses, protéines, etc., pour lesquels les procédés physico-chimiques sont souvent peu efficaces, coûteux ou difficiles à mettre en œuvre. Ce sont actuellement les procédés de traitement d'effluents les plus répandus dans l'industrie. Néanmoins, les procédés biologiques ne peuvent pas être utilisés sur certains polluants au-delà d'une concentration seuil, sous peine d'une inhibition de l'activité microbienne voire d'une destruction des microorganismes pour les composés les plus toxiques. Par exemple, les composés phénols peuvent inhiber la croissance des microorganismes présents dans les boues activées dès 400 mg/l [4] [5].

II.2. Traitement physique

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissous. Nous pouvons citer comme exemple la décantation, la sédimentation, la floculation, la filtration (sur sable ou sur membranes), la flottation, l'extraction, et l'adsorption. Ces traitements présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples et sont donc facilement applicables. Leur inconvénient majeur réside dans le fait qu'il s'agit d'un simple déplacement de la pollution d'un milieu à un autre. Cependant il peut être pallié par un couplage avec un processus de destruction du polluant récupéré [4] [5].

II.3. Traitement chimique

L'oxydation chimique est une voie de traitement utilisée lorsque les concentrations de polluants sont assez faibles et que la quantité d'oxydant requise n'est donc pas très importante. Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme un coût élevé, mais aussi, pour certains, une minéralisation assez faible due aux réactions secondaires qui consomment l'oxydant. Cependant, une oxydation partielle peut être suffisante comme traitement préalable au traitement biologique : l'oxydation partielle des polluants produit des molécules pouvant être biodégradables. Par ailleurs, la combinaison de ces procédés avec l'irradiation UV ou des catalyseurs peut en améliorer l'efficacité. Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont l'ozone, le permanganate, le chlore et ses dérivés, le ferrate, le peroxyde d'hydrogène (oxydations avancées), l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide) [4] [5].

III. La pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel.

La pollution des eaux est provoquée par le rejet d'eau salie par nos activités domestiques. Mais également par les diverses activités industrielles et agricoles, nécessaires pour nous fournir les aliments et biens dont nous avons besoin.

IV. Source de pollution

De grandes quantités de composés organiques sont manufacturées et utilisées par les industries, l'agriculture et les municipalités. Les composés organiques se trouvent dans la nature mais peuvent venir aussi bien de source naturelle que de l'activité des hommes [6].

IV.1. Source naturelle

Les eaux souterraines contiennent quelques impuretés, même si elles ne sont pas affectées par les activités humaines. Les types et les concentrations d'impuretés naturelles dépendent de la nature du matériel géologique par lequel les eaux souterraines se déplacent, et de la qualité de l'eau de recharge. Les eaux souterraines se déplaçant à travers les roches et les sols sédimentaires, peuvent absorber un éventail de composés tels que le magnésium, le calcium, et les chlorures. Certaines couches aquifères ont des concentrations naturelles élevées en constituants dissous tels que l'arsenic, le bore, et le sélénium. L'effet de ces sources normales de contamination sur la qualité d'eaux souterraines dépend du type du contaminant et de ses concentrations [7].

IV.2. Source industrielle

Les industries de fabrication et de secteur tertiaire ont des demandes élevées en eau pour les procédés de refroidissement, de traitement ou de nettoyage [7]. La pollution des eaux souterraines se produit quand l'eau utilisée est retournée au cycle hydrologique [8].

Il existe quatre 4 types de pollutions industrielles :

Fumées : Les fumées rejetées par les usines contiennent des gaz acides toxiques qui retombent avec la pluie (ex: SO_2 , oxyde de soufre).

Air : Les usines utilisent très fréquemment des systèmes d'aspiration de poussières dans leur processus de fabrication. Cet air doit être filtré avant d'être rejeté à l'extérieur.

Eau : Une usine qui utilise, puis rejette de l'eau pour son process doit être équipée d'une station d'épuration (STEP). Un traitement primaire élimine les matières en suspension (ex: résidus de lavage, corps gras, huile), puis un traitement secondaire élimine les matières en solution (ex: produits chimiques, métaux lourds).

Déchets : Une usine doit aussi trier ses déchets et favoriser le recyclage, Les déchets contenant des éléments nocifs doivent être récupérés et traités par des sociétés spécialisées (huiles, solvants, acides, piles, composants électroniques, tubes néon, ...).

IV.3. Source agricole

Les pesticides, les engrais, les herbicides et les déchets animaliers sont des sources agricoles de contaminations des eaux souterraines

Il existe cinq types nécessaires des pollutions agricoles

Les pesticides : les pesticides sont parmi les produits chimiques auxquels sont destinés à détruire les champignons (fongicides), les mauvaises herbes (herbicides), les vers de terre (nématocides) et insectes (insecticides) qui parasitent les cultures.

Les engrais : apportent aux végétaux cultivés les nutriments nécessaires à leur croissance. Les trois principaux sont: l'azote, le phosphore et le potassium. Les trois éléments que sont l'hydrogène, le carbone et l'oxygène, nécessaires à l'activité de photosynthèse sont apportés par l'air et l'eau. Enfin, le fer, le soufre ou encore le calcium qui sont puisés directement dans la terre.

Les infiltrations : d'eau, de pluie ou d'arrosage, entraînent vers les nappes phréatiques les mêmes produits de traitement des cultures (engrais et pesticides).

Les ruissellements : sont des eaux de pluie ou d'arrosage drainent le sol et transportent vers des cours d'eau les produits de traitement des cultures (engrais et pesticides)

Impact : les produits azotés (nitrates) et les phosphates provoquent des déséquilibres dans les milieux qui reçoivent les eaux de ruissellement ou d'infiltration issues de l'agriculture. Ce sont des éléments qui nourrissent par excès des algues bien souvent indésirables qui prennent la place de toute autre forme de vie à cause de leur surdéveloppement. C'est une cause d'eutrophisation (voir pollution biologique).

Les pesticides sont développés pour être rapidement neutralisés (rendus inoffensifs) avec une durée active courte dès lors qu'ils sont dissous dans le sol. L'utilisation de mauvais pesticides peut avoir des effets d'intoxication.

L'accumulation de tous ces éléments dans les cours d'eau peut avoir un impact important sur le milieu marin, à l'endroit même où se déversent des fleuves, ou bien par le retour des nappes souterraines qui forment des sources sous-marines ou proches du bord de mer [9].

V. Définition d'un polluant :

Les polluants proprement dits, substances indésirables plus ou moins toxiques qui ne sont pas naturellement présentes dans les denrées alimentaires, les matières premières et les produits intermédiaires, mais qui sont employées dans la production, la fabrication, l'entreposage et la préparation des produits pour le traitement des plantes, produits pour la protection de denrées emmagasinées, médicaments vétérinaires..., et subsistent sous forme de résidus [10].

Y pénètrent sous l'influence de l'environnement ou apparaissent à la suite de processus chimiques et biologiques (les hydrocarbures chlorés, métaux lourds, nitrosamines...)

VI. Différents types des polluants

VI.1. polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, la première source de pollution des ressources en eaux [10].

Les pesticides

Les pesticides ou agents phytosanitaires sont les produits liés à l'application de traitement pour la production alimentaire végétale, ces substances sont hautement toxiques. Ce sont principalement les [11]:

- ✓ Insecticides (destruction des insectes ravageurs);
- ✓ Fongicides (prévention et traitement des maladies cryptogamiques qui affectent la feuille et sa fonction biologique ou altèrent l'aspect du végétal);
- ✓ Herbicides (destruction des espèces végétales étrangères dans la culture).

Les produits organiques industriels

Ces produits sont la caractéristique d'être très volatils et très toxiques à très faible dose : ainsi quelques microgrammes dans un seul litre d'eau et celle-ci est fortement polluée. On retrouve sous cette appellation :

- ✓ Les solvants halogénés tels que le trichloréthylène;
- ✓ Les composés phénoliques;
- ✓ Les HAP tels que les benzo(a)pyrène, produit très cancérigène, le naphtalène ou le pyrène;
- ✓ Les polychlorobiphényles (PCB);
- ✓ Les polychloroterphényles (PCT);
- ✓ Les dioxines.

Si certains HAP ont une origine naturelle (sols des forêts de sapins ou de hêtres autour de lacs, zones constituant des champs pétrolifères).

Les PCB et PCT, tels que le pyralène, l'aroclor, le clophen ou le phénoclor, ont longtemps été utilisés comme composants de transformateurs et condensateurs, plastifiants, peintures et vernis...etc

Les dioxines apparaissent, quant à elles, lors de la combustion à haute température telle qu'elle est utilisée dans les usines d'incinération de déchets ou de production cimentière et papetière, ainsi que les centrales thermiques et les chauffages urbains.

Les composés organiques volatils (COV)

Les composés organiques volatils sont des produits chimiques organiques qui se vaporisent facilement à la température ambiante. Ils contiennent l'élément carbone dans leurs structures moléculaires, n'ont aucune couleur, odeur ou goût.

Les composés organiques entrent dans la composition des carburants mais aussi de nombreux produits courants : encres, peintures, colles, détachants, cosmétiques, solvants. Ils sont émis également par le milieu naturel et certaines aires cultivées. Ils ont un impact direct sur la santé (certains sont toxiques ou cancérigène) [12].

VI.1.1 Impact sur la santé

Ils provoquent des irritations, une diminution de la capacité respiratoire et des nuisances olfactives. Certains sont considérés comme cancérogènes (benzène, benzo-(a)pyrène).

VI.1.2 Impact sur l'environnement

Ils ont un rôle précurseur dans la formation de l'ozone et la pollution d'air.

VI.2. polluants minéraux

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion.

Les métaux lourds sont les principaux représentants de ce type de contaminants, les plus importants sont [13] :

Le mercure

Le mercure est un élément présent dans la nature que l'on retrouve dans l'air, l'eau et les sols.

L'exposition au mercure, même à de petites quantités, peut causer de graves problèmes de santé et constitue une menace pour le développement de l'enfant.

Le nickel

Le nickel est relativement peu toxique et ce qui s'en trouve dans les aliments et l'eau n'est pas considéré comme dangereux pour la santé, par contre les premières études sur l'animal ont démontré qu'à très forte dose (1600 mg/kg par voie alimentaire) il a des effets toxiques minimes.

Le plomb

Le plomb s'accumule dans l'organisme et il est reconnu qu'une exposition de longue durée (exposition chronique) à des composés inorganiques du plomb a des effets nocifs importants sur la santé.

Nitrates

Les nitrites NO_2^- sont le résultat de la réduction des nitrates par des bactéries spécifiques.

La présence de nitrates dans l'eau est un indice de pollution d'origine agricole (engrais), urbaine (dysfonctionnement des réseaux d'assainissement) ou industrielle.

Phosphates

Un phosphate, en chimie inorganique, est un sel d'acide phosphorique résultant de l'attaque d'une base par de l'acide phosphorique.

La contamination par les phosphates ou les nitrates enclenche un processus d'eutrophisation de l'eau, rendent les eaux eutrophiques, ou pour le moins, hypertrophiques.

Les métaux lourds peuvent être absorbés directement par le biais de la chaîne alimentaire entraînant alors des effets chroniques ou aigus :

- ✓ Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels;
- ✓ Ils produisent des radicaux libres;
- ✓ Ils changent notre code génétique;
- ✓ Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification;
- ✓ Ils causent des allergies;
- ✓ Ils endommagent les cellules nerveuses.

VI.2.1 Impact sur la santé

Ils s'accumulent dans l'organisme avec des effets toxiques à plus ou moins long termes. Ils affectent le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires.

VI.2.2 Impact sur l'environnement

Ils contribuent à la contamination des sols et des aliments. Ils s'accumulent dans les organismes vivants dont ils perturbent l'équilibre biologique.

VII. Teste d'adsorption sur un type de polluants

VII.1. Contaminants organochlorés

Les organochlorés sont des molécules très rémanentes dans les milieux naturels (leur durée de vie est très longue). Ils peuvent migrer dans les tissus végétaux et présentent des effets de bioaccumulation dans les tisses animaux. Ceci explique pourquoi on les retrouve dans l'eau, le sol, les végétaux et l'animal même dix ans après leur interdiction [14].

VII.2. Exemple d'un organochloré (Dichlorodiphényltrichloroéthane DDT)

Le DDT est l'un des tout premiers insecticides modernes, utilisé avec beaucoup de succès comme insecticide agricole mais aussi dans la lutte contre les moustiques transmettant le paludisme. Il est reconnu comme dangereux pour la faune et la flore, il est incolore utilisé pour détruire des insectes porteurs de maladies ou destructeurs de récoltes. Bien que ce produit cancérigène soit interdit depuis des années dans certains pays.

Le DDT est une matière rejetée, souvent sous forme de produit chimique, qui peut causer la mort ou de graves blessures aux choses vivantes, c'est un déchet dangereux [15].



Figure III.1 : Méthode d'utilisation du DDT

Identification

Nom UICPA : 4,4-(2, 2, 2-trichloroéthane-1,1-diyl) bis (chlorobenzene)

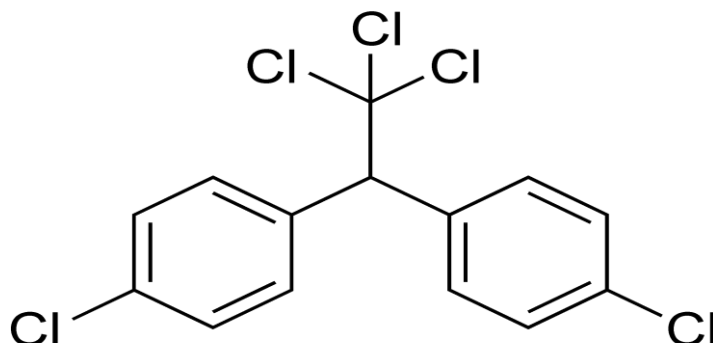


Figure III.2 : Structure du Dichlorodiphényltrichloroéthane

Propriétés chimiques [15]

Formule brute : $C_{14}H_9Cl_5$

Masse molaire : $354,486 \pm 0,022$ g/mol

Composition : C 47,43%, H 2,56% , Cl 50,01%

Propriétés physique

Etat physique : solide

T° fusion : 109 °C

T° ébullition : 260 °C

Solubilité : dans l'eau (faible)

Masse volumique : $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$

Le DDT est une substance cristalline presque insoluble dans l'eau mais très soluble dans les matières grasses et la plupart des solvants organiques.

Inflammabilité

Ce produit est inflammable.

Techniques et moyens d'extinction

Porter un appareil respiratoire autonome muni d'un masque facial complet.

Propriétés toxicologiques

Absorption

Ce produit est absorbé par les voies respiratoires et les voies digestives.

Irritation et corrosion

Ce produit peut causer l'irritation de la peau et des yeux.

Effets aigus

Paresthésie de la langue, des lèvres et de la figure, parésie des mains, maux de tête, fatigue, vomissement, vertiges confusion, dommage hépatique...

Effets cancérogènes

L'insecticide DDT a été classé probablement cancérogène pour l'homme. Il est facilement absorbé et distribué dans l'organisme par la circulation sanguine et lymphatique, avec une tendance à se fixer dans les tissus riches en graisses.

VII.3 Synthèse du DDT

Les premières synthèses du dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) datent du XIX^e siècle mais ce n'est qu'au cours des années 1930 que ses propriétés insecticides sont mises en évidence. Il est synthétisé à grande échelle à partir de la Seconde Guerre Mondiale, à partir de chlorobenzène et de trichloroacétaldéhyde (chloral), en présence d'acide sulfurique et à chaud, *via* une double substitution électrophile aromatique :

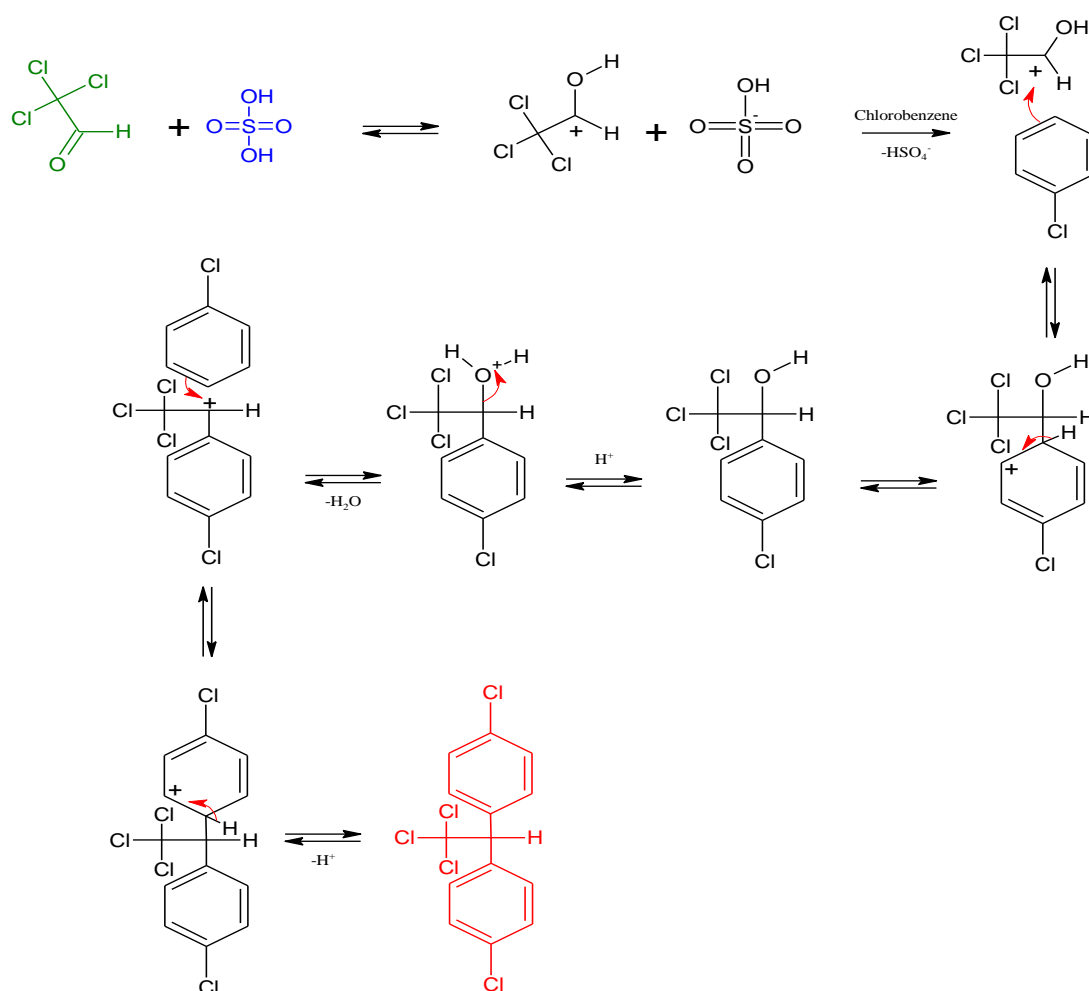


Figure III.3 : Equation- bilan de la synthèse du DDT.

Il se présente sous forme de cristaux incolores ou de poudre blanche, peu solubles dans l'eau mais très solubles dans les huiles, matières grasses et solvants organiques

Bibliographies

- [1]: B.KHALFAOUI, A.H MENIAI, R.BORJA “Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds”, J. Chem. Tech. Biotechnol. 64, 153-156 (1995).
- [2]: R.MAILLER, Traitement des eaux résiduaires urbaines par charbon actif en poudre - étude du procédé CarboPlus pour les polluants prioritaires et émergents, Journées Information Eaux 2014, Nov 2014, Poitiers, France.
- [3]: M.SAID OUALI, livre cours de procedes unitaires biologiques et traitement des eaux, ED.4334, 2001.
- [4]: S.FEZZOUA-A.LALAOUI, Elimination du bleu de méthylène en solution aqueuse sur des argiles d'origine naturelle, université A.MIRA, Bijaia master 2015, p9 p10.
- [5]: S.MOUMENINE, Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, université A.BELKAID, Tlemcen 2011, p7 p8.
- [6]: M.S. OUALI, livre procédés unitaires biologique et traitement des eaux, place centrale Ben-Aknoun alger, 2001.
- [7]: OLIVIER ATTEIA «Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier, (2005).
- [8]: F. MEINCK, H. STOOFF, H. KOHLSCHUTTER « Les eaux résiduaires industrielles », 2ème édition MASSON (1977)
- [9]: CH.COUDRE,biologie des organisme marins de méditerranée, 2012.
- [10]: Emilian Koller « Traitement de pollutions industrielles », (2004).
- [11]: R. CALVET Les pesticides dans le sol. Édition France Agricole 2005.
- [12]: M.BOUZIANE, biodégradation du méthanol en réacteur batch et étude de l'influence des paramètres physico- chimique sur la cinétique, université MENTOURI Constantine, magister 2009.
- [13]: MATIAS MIGUEL SALVARREDY, contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni par des déchets minires approche géochimique, minéralogique et hydrochimique. Université Paul Sabatier Toulouse 2008.
- [14]: GREPHY, les organochlorés, fiche de communication décembre 2004.
- [15]: INERIS, Article sur le DDT, portail substance chimique, crée en 2003.
- [16]: KIMBALL JOHN, Nature's Nightmare: A study of the chemistry of DDT and its effects on the environment, 2003.

*Chapitre IV : Partie
expérimentale*

I. Noyaux de dattes

I.1. Définition

Le noyau de datte est entouré d'un endocarpe parcheminé, il est de forme allongée, plus ou moins volumineux, lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes, avec un sillon ventral, l'embryon est dorsal, sa consistance est dure et cornée

Le noyau possède un albumen (endosperme) dur et corné dont l'embryon dorsal est toujours très petit par rapport à l'albumen (2 à 3 mm) [1].



Figure IV.1 : noyaux de dattes.

I.2. Origine des noyaux de dattes

Le palmier dattier (nom scientifique : *Phoenixdactilifera*) fait parti de la classe des Monocotylédones, d'une famille des plantes tropicales (palmoe ou arecaceae), les palmiers apportent de la nourriture (fruits, sucres, boissons), certains matériaux de construction (stipe, feuilles) et des fibres à utilisation diverses (habillement, objet de décors...).

La composition chimique montre une richesse de la pulpe de dattes en sucres (81,61-88,64%) et en eaux (13,70 - 27,70%) [2] [3].

Le noyau est plutôt riche en fibres (64,5-75%) et en lipides (6,73-13,20%) [4] [5].

Les déchets agricoles lignocellulosiques (substance organiques et inorganiques) contiennent des valeurs élevées en carbone sont considéré comme une bonne source de production du charbon actif.

Le rejet de ces sous-produits constitue une véritable perte économique puisqu'ils sont riches en éléments nobles pouvant être valorisés. Dans la majorité des pays producteurs de dattes, les noyaux sont jetés ou partiellement incorporés dans l'alimentation animale.

I.3. Composition chimique

Le poids moyen d'un noyau de datte oscille autour d'un gramme. Il représente 7 à 30% du poids de la datte. Il est constitué d'un albumen corné, de consistance dure et protégé par une enveloppe cellulosique.

Le tableau IV.1 représente la composition chimique de noyaux de dattes.

Composé	%
Humidité	5_10
Protéines	5_7
Huiles	7_10
Cendres	1_2
Fibre brute	10_20
Glucides	55_65

Tableau IV.1 : composition de noyaux de dattes [2].

II. Préparation de la matière première

Nous avons utilisé comme précurseur les noyaux des dattes de Sud Est d'Algérie, on a choisi une variété connue et la plus disponible (Deglet-Nour) qui ont un goût parfumé, la datte est plutôt beige marron est de forme fuselée ou ovoïde, de consistance demi-molle et de texture fibreuse.

A partir de 8 kg de dattes nous avons obtenu 1,120 kg de noyaux, le poids moyen d'une datte oscille autour de 7,40g et le poids moyen d'un noyau de datte est environ 0,84g. Le pourcentage des noyaux par rapport aux dattes est entouré de 14%.

Il représente 7 à 30% du poids des dattes en générale.

III. Mode opératoire

On part d'une quantité de noyaux de dattes suffisante obtenue, soit une masse de 1,120 kg.

III.1. Carbonisation

La séparation pulpe-noyau n'est pas difficile, elle se fait à la main, Nous avons procédé au lavage à l'eau distillée des noyaux pour enlever les traces de pulpe et toutes sortes d'impuretés qui collent à ces derniers. Après lavage, les noyaux sont placés dans une étuve portée à une température de 120 °C pendant 24 heures, puis carbonisés. La carbonisation est réalisée dans un four électrique. Le four est préchauffé à la température désirée pendant au moins 1 heures avant le début de l'essai pour obtenir une température en régime permanent. La carbonisation se fait entre 600 et 800 °C pendant 4 heures.

Le broyage a été réalisé au moyen d'un broyeur à meules afin d'avoir de petits fragments qui sont à leur tour broyés à l'aide d'un mixeur électrique.

III.2. Activation

l'activation a été effectuée à une température de 600°C pendant 2 heures sous vapeur d'eau, puis lavés avec l'acide chlorhydrique suivis de plusieurs lavage de l'eau distillée jusqu'à un pH neutre, le charbon obtenu est ensuite séché dans l'étuve à 110°C pendant une nuit, puis tamisé dans un tamis de diamètre entre 1 et 2mm avant l'utilisation.

III.3. Le rendement

Le rendement est le rapport entre la quantité de charbon actif obtenu m_2 et la quantité initiale de noyaux de dattes m_1 , soit :

$$m_1 = 1120g \text{ et } m_2 = 179g$$

$$R(\%) = \frac{\text{masse}_{\text{obtenu}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100$$

Donc on obtient un rendement de 15,98%, la poudre est portée dans un dessiccateur fermé à fin de protégé notre produit.

III.4. Filtration

La méthode de filtration permet de séparé les particules d'un solide qui se trouve dans un liquide, on utilise des filtres de structure perméables ou semi perméables.

Le moyen de séparation est basé sur plusieurs types de filtres, filtre naturelle (charbon, argile, le sable) et filtre artificiels (papier, colonnes). La différence est selon la taille des pores (filtre poreux).

La filtration est utile dans deux cas, soit pour récupérer un solide et se débarrasser du liquide, soit pour se débarrasser du solide et récupérer le liquide.

Il faut un filtre et un dispositif pour réaliser une filtration. Dans cette expérience, nous avons utilisé un filtre à papier. Après cette étape de filtration on passe par la centrifugation pour une séparation qui donnera des résultats presque nets.

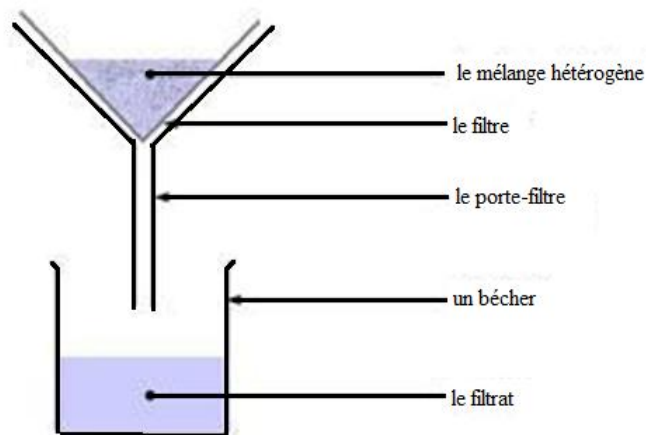


Figure IV.2 : Schéma d'un Montage de filtration

Le solide qui reste dans le filtre peut être appelé le résidu, le liquide obtenue est appelé le filtrat.

IV. Loi de Beer-Lambert

Loi de Beer-Lambert soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ℓ l'épaisseur de la cuve.

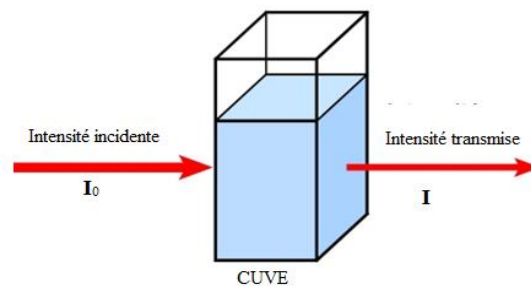


Figure IV.3 : Cuve contenant la solution

La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante $A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = \epsilon C \ell$ avec

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

ϵ : coefficient spécifique d'absorbance. ℓ : épaisseur de la cuve.

V. Spectrophotomètre

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée selon la loi de Beer-Lambert, il y a donc une relation directe entre la quantité de lumière absorbée et la concentration en composé chimique de la solution. Le suivi dans le temps de l'absorption est une méthode de caractérisation de la vitesse de réactions chimiques (cinétique).

Le spectre d'adsorption UV-Visible à été enregistré sur un spectrophotomètre model : UV-1240 (pc) SHIMADZU corporation assisté par micro-ordinateur, les mesures sont effectuées avec des cellules en verre parfaitement transparent.



Figure IV.4 : spectrophotomètre UV-1240 (pc) SHIMADZU

La longueur d'onde d'adsorption caractéristique maximale de la solution de DDT est obtenue à partir d'un balayage du spectre dans le domaine UV-Visible.

Bibliographie

- [1]: S.BESBES, B.HENTATI, C.BLECKER, C.DEROANNE, HATTIA, (2005), *Microbiol,Hyg,Alim* (17) (50) 3-11.
- [2]: F.HUSSEIN, S.MUSTAFA, A.AL-ZEID, (1976), Studies on physical and chemical characteristics of eighteen date cultivars grown in Saudi Arabia, *Indian J, Hort*, 33,107- 113.
- [3]: A.RHOUMA, (1998), La recherche scientifique agricole au service du palmier dattier, *Revue de l'Agriculture d'Oasis des Pays Méditerranéens* (28), 85-104.
- [4]: S.DEVSHONY, A.ETESHOLA, A.SHANI, (1992), Characterisation and some potential application of date palm (*Phoenix dactilifera* L) seeds and seeds oil, *J,Am,Oil Chem, Soc* (69) 595-597.
- [5]: A.ALDHAHERI, G.ALHADRAMI, N.ABOALNAGA, I.WASFI, M.ELRIDDI, (2004), Chemical composition of date pits and reproductive hormonal status of rats fed date pits, *Food Chem* (86), 93-97.

*Chapitre V : Résultats et
discussions*

I. Préparation des solutions

I.1. Eau bi-distillée

On utilise de l'eau bi-distillée comme un solvant dans la suite de mode opératoire afin d'éliminer les impuretés et d'éviter toute réaction étrangère causée par de l'eau distillée de pH variant et peut provoquer des réactions additives.

I.2. Adsorption du DDT

On doit préparer une solution de DDT qui doit apparaître une bonne absorbance dans le domaine UV visible, soit une solution de concentration qui comprise entre $[10^{-4}, 10^{-6}]$, pour cela on part d'une quantité de 50mg de DDT dans un litre de solution, soit une concentration de $1,41 \cdot 10^{-4}$ mol/litre (La masse molaire du dichlorodiphényltrichloroéthane est 354,49g/mol). Techniquement cette masse n'est pas pesante on procède à une masse de solution de concentration 100 fois concentrée, soit 5g dans un litre de solution. Pour ne pas gaspiller de la quantité de DDT on procède à une solution 1,25g dans 250ml de solution qui représente la solution mère concentrée.

A partir de cette solution mère on prépare plusieurs solutions filles appartenant au domaine de l'UV Visible $[10^{-4}, 10^{-6}]$. Soit une solution de témoignage $1,41 \cdot 10^{-4}$ mol/litre.

Nous avons pris un volume de 100 ml de la solution témoin que l'on porte dans cinq erlens, dans chaque erlen on met un gramme de charbon actif, les mélanges ensuite portés à une cinétique allons de 05 jusqu'au 60 minutes d'agitation. Après centrifugation la solution aqueuse est portée à une analyse UV-Visible régularisé sur une longueur d'onde de 216nm qui représente le maximum d'absorption de DDT pour lire l'absorbance et ensuite connaître la quantité absorbée sur charbon actif et celle restante en solution.

I.3. Spectre UV-Visible de DDT :

Le teste d'absorption de l'UV-Visible de dichlorodiphényltrichloroéthane a permis d'enregistrer le spectre qui est caractériser par ses maximums d'adsorption UV-Visible $\lambda=216\text{nm}$ et $\lambda=272\text{nm}$.

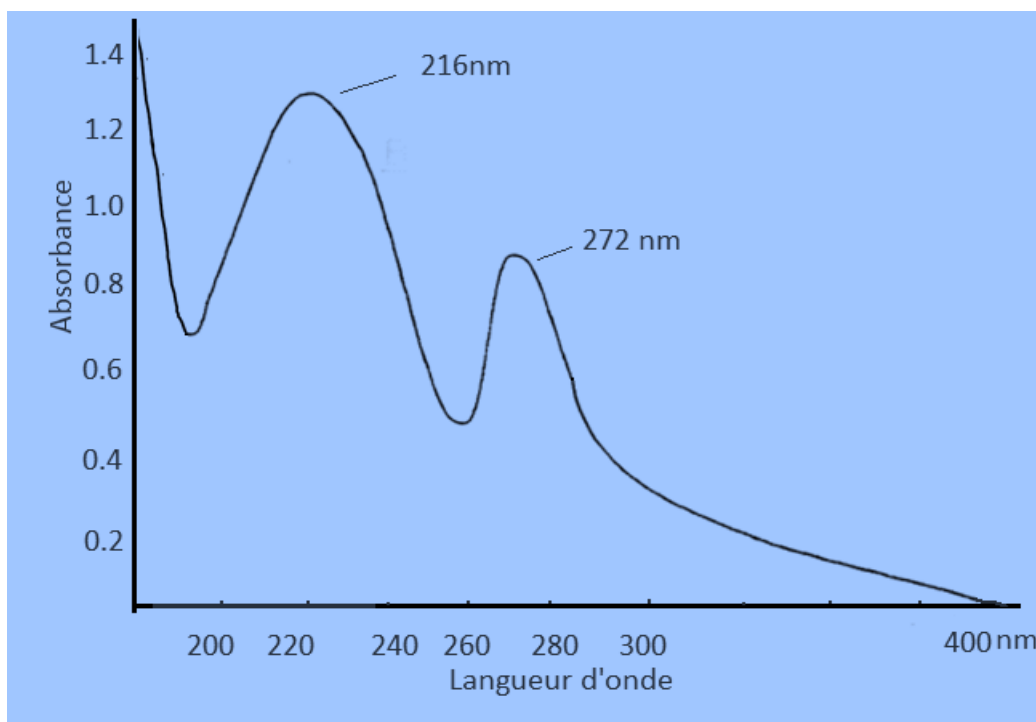


Figure V.I : spectre d'absorption UV-Visible du DDT.

II. Calcul du coefficient ϵ de DDT

Plusieurs solutions diluées de dichlorodiphényltrichloroéthane ont été préparées pour effectuer les tests d'adsorption à la longueur d'onde 216 nm caractérisant la solution en question. On appliquant la loi de Beer-Lambert $Abs=\epsilon.l.c$, on donne le tableau suivant qui englobe les différentes absorbances à différentes concentrations.

Absorbances DDT à 216nm.

Abs	1.42	1.26	1.03	0.89	0.83
Concentration (mol/l).10⁻⁵	25	20	16.7	14.3	12.5

Tableau V.1 : Absorbance à différentes concentrations.

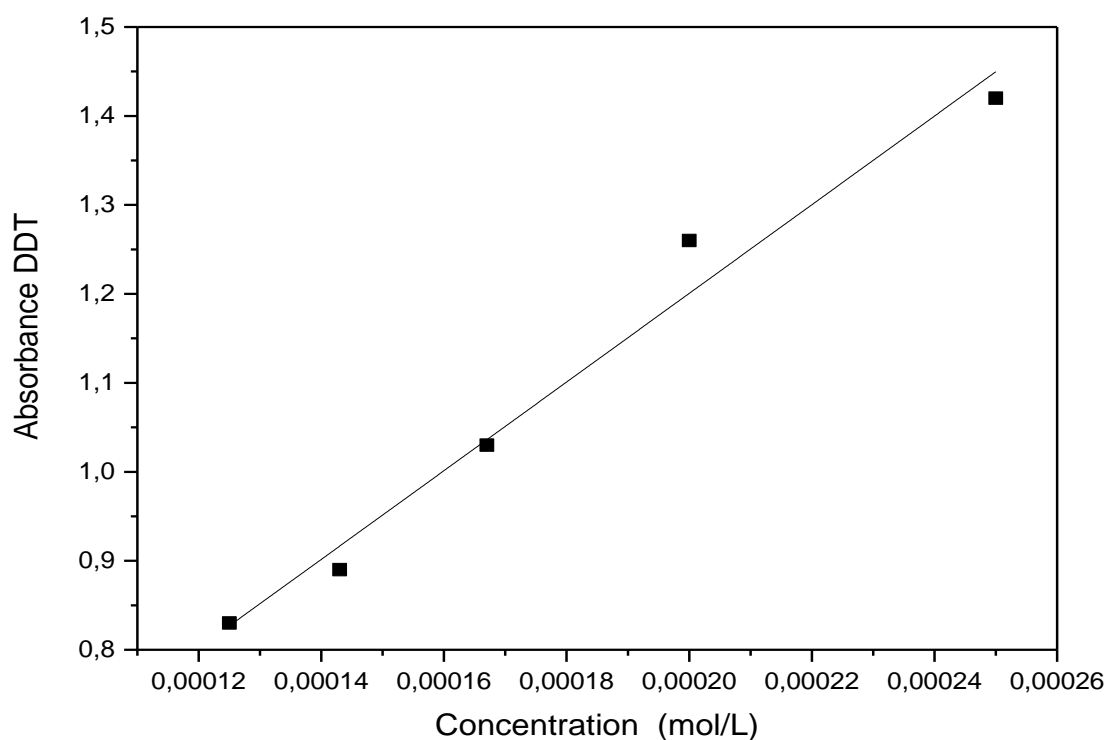


Figure V.2 : le graphe Absorbance en fonction de la concentration.

La pente est de **4982,68** mol⁻¹cm⁻¹.

III. Etude de la cinétique d'adsorption du DDT sur charbon actif :

La solution témoin de dichlorodiphényltrichloroéthane préparée d'une quantité de 50mg dans un litre de solution est répartie sur cinq échantillons de 100 ml chaque une. La cinétique d'adsorption de notre charbon actif préparé à base des noyaux de dattes consiste à mettre dans chaque échantillon une quantité fixe de 1 gramme de charbon actif. Cette quantité a le pouvoir d'adsorber une quantité de contaminant dans notre cas de DDT.

Cette quantité adsorbée à un rapport directe avec le temps. Le 1 gramme de charbon actif adsorbe le contaminant en quantités croissantes avec le temps jusqu'à une limite d'adsorption.

La figure suivante englobe les différents spectres d'adsorption du DDT sur charbon actif végétale pendant une période de temps qui ne dépasse pas les 45 minutes. Nous avons laissés largement de temps notre charbon actif dans le cinquième échantillon jusqu'au 60 minutes. Le teste de cette échantillon a marqué la même allure qui signifie que la limite d'adsorption et atteint par charbon actif.

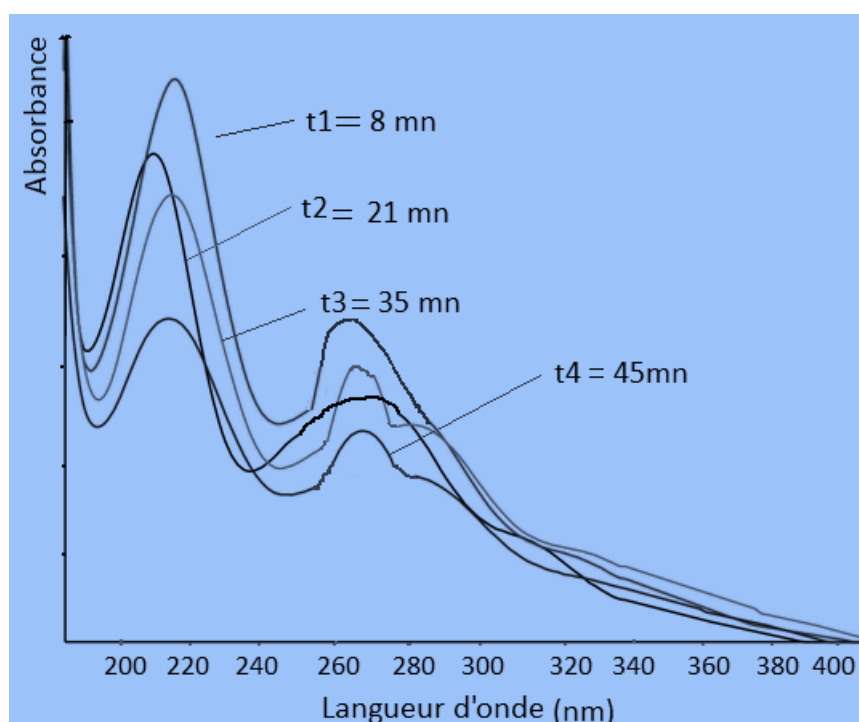


Figure V.3 : graphe d'absorbance de DDT sur charbon actif

Chapitre V : Résultats et discussions

On appliquant la loi de Beer-Lambert et connaissant le coefficient d'adsorption moléculaire du DDT, les données expérimentales sont énuméré dans le tableau suivant :

Abs	0,56	0,47	0,38	0,34	0,34
Temps (min)	8	21	35	45	60

Tableau V.2 : Absorbance au cours du temps de la solution DDT.

On trace l'absorbance en fonction de temps $Abs = f(t)$.

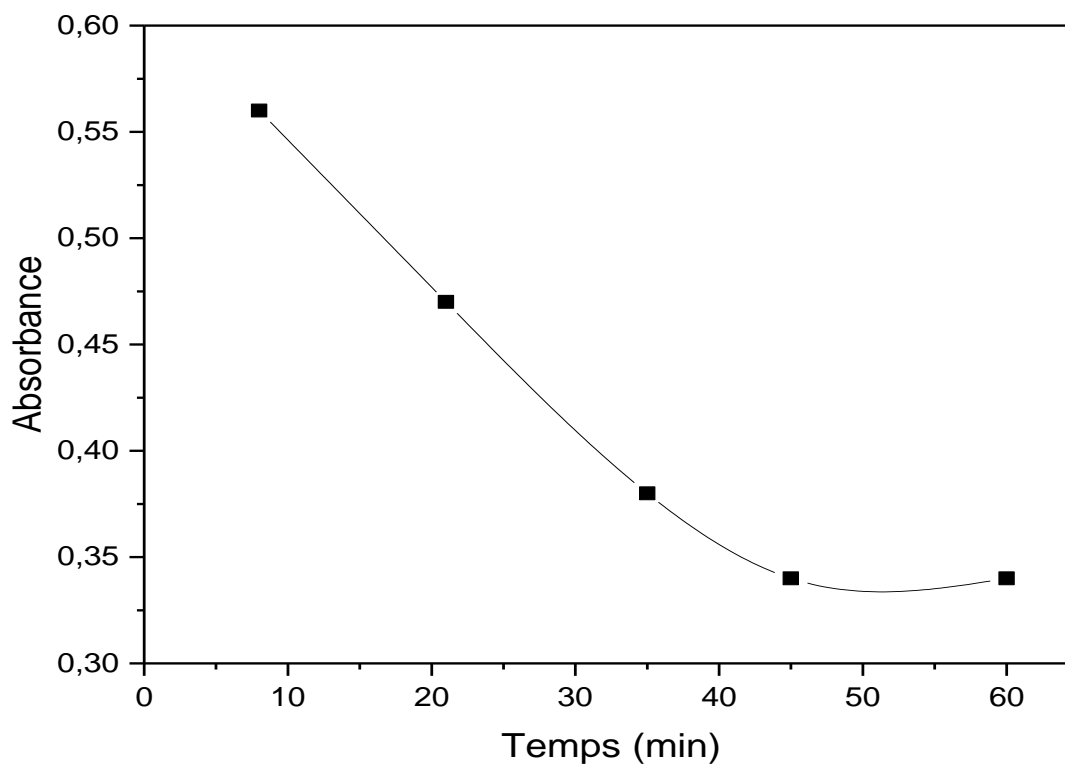


Figure V.4 : Absorbance en fonction du temps

IV. Courbe des concentrations restantes en solutions :

On appliquant la loi de Beer-Lambert, on calcul la concentration restante de dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) par les étapes suivante :

$$\text{Abs} = \epsilon \cdot l \cdot c \quad \text{On à } \epsilon = 4982,68$$

$$\text{Donc : } C_R = (\text{Abs DDT} / \epsilon \cdot l)$$

$$\text{Exemple d'application : } C_R = (0,56 / 4982,68) \cdot 1$$

Abs	0,56	0,47	0,38	0,34	0,34
Temps (min)	8	21	35	45	60
Concentration DDT (mol/l).10⁻⁵	11,23	9,43	7,62	6,82	6,82

Tableau V.3 : Absorbance et concentration DDT au cours du temps

On trace la concentration en fonction de temps $C_R = f(t)$.

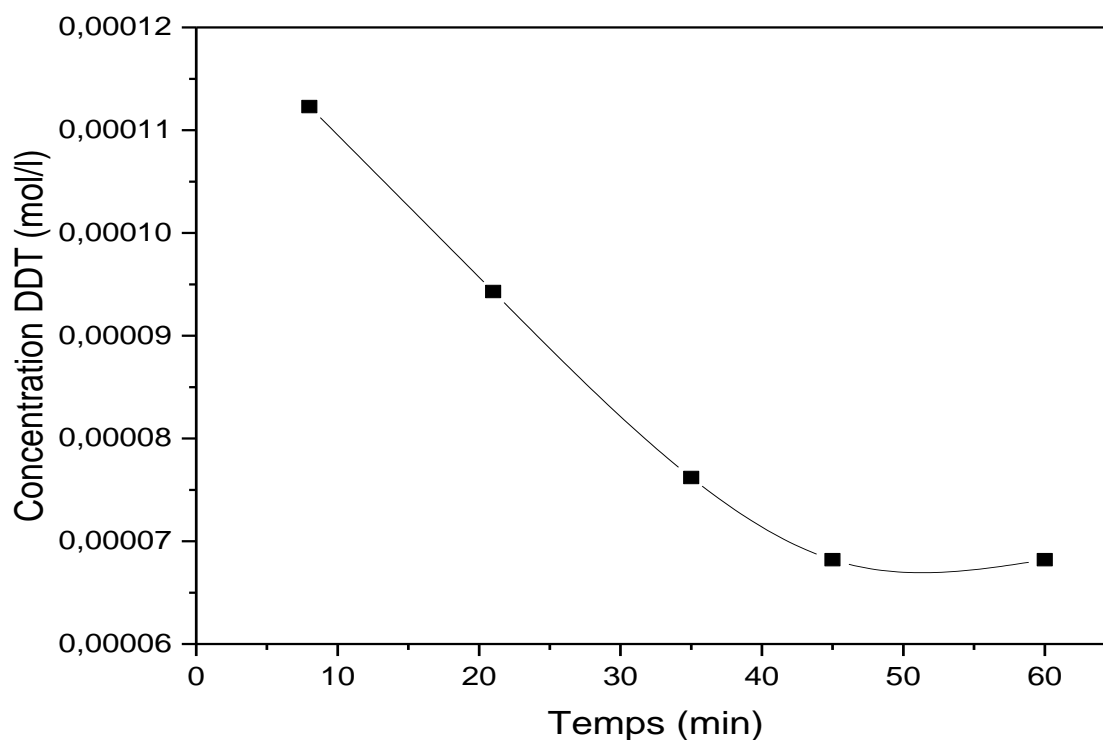


Figure V.5 : Variation de concentration DDT avec le temps.

D'après la courbe de la cinétique de concentration, nous avons caractérisé trois différentes zones ; la première commence dès le début et caractérise la force d'adsorption du charbon actif qui signifie que le contact avec les premières couches de surface ont attirés le maximum de contaminant et la pénétration de ce dernier dans les pores de charbon actif est affirmative. Après la saturation des premières couches qui représente les couches superficielles, les couches internes vont également adsorber le contaminant mais cette fois-ci un peu lentement ce qui caractérise les temps intermédiaires d'adsorption. Ce phénomène d'adsorption ne dure pas longtemps parce qu'il finira par une limite d'adsorption qui justifie la saturation totale de notre quantité (1 gramme) du charbon actif.

V. Rendement d'adsorption du DDT :

Le rendement c'est la concentration réelle sur la concentration initiale de DDT :

$$R = (C_R/C_0) - 1$$

$$R = (C_R/1,41 \cdot 10^{-4}) - 1$$

Temps	8	21	35	45	60
R(%)	20,35	33,12	45,95	51,63	51,63

Tableau V.4 : Rendement d'adsorption au cours du temps

La courbe précédente représente la concentration de contaminant restante en solution, et pour être objectif on a calculé la concentration migrante de notre contaminant vers le charbon actif, ceci est justifié par un exemple de calcul ou les autres résultats sont énumérés dans le tableau

V.4. Ces quantités sont croissantes en fonction du temps d'adsorption.

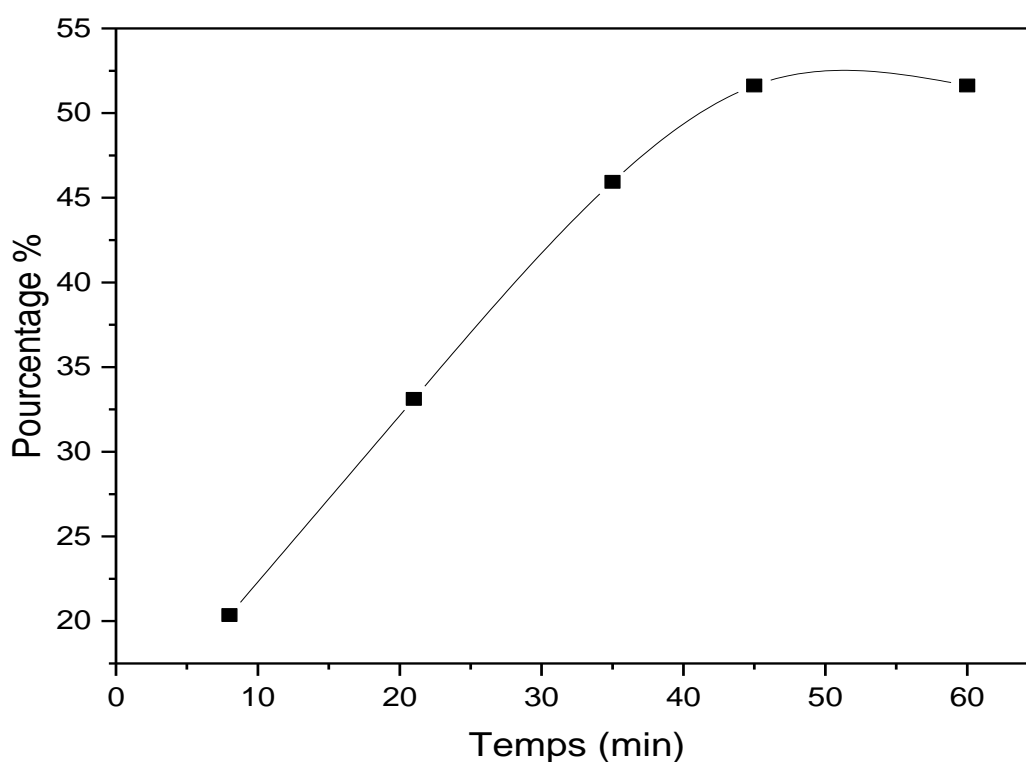


Figure V.6 : Pourcentage d'adsorption du DDT

Le graphe de la figure V.6 représente le rendement calculé de notre charbon actif par rapport au dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT). Le rendement d'adsorption est caractérisé par trois zones, la première zone représente les premiers temps de contact avec le contaminant ou le maximum de contaminant est pénétré à la surface du charbon actif, ceci est bien justifié par la pente croissante de la courbe jusqu'à 30 minutes, la zone suivante caractérise les temps intermédiaires signalés entre 30 et 45 minutes qui définissent le contact avec les couches internes de surface de notre charbon actif. Les temps restants après 45 minutes représentent les temps finis, dite aussi les derniers temps qui sont caractérisés par la saturation des pores de charbon actif. Cette saturation explique la limite d'adsorption du dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) sur un gramme de charbon actif.

*CONCLUSION
GENERALE*

Les rejets industriels et domestiques constituent les principales sources de contamination des eaux.

A cet effet, notre modeste travail a été consacré à la carbonisation d'un matériau d'origine végétale dure, les noyaux de dattes, pour le transformer en charbon, puis l'utiliser pour l'adsorption des polluants notamment le DDT. Ce travail présente un double aspect environnemental, d'une part valorisation d'un déchet naturel et d'autre part l'étude de l'efficacité adsorbante du charbon actif issu des noyaux de dattes.

La première partie de notre travail à été consacrée à la préparation du charbon actif on passant par les deux étapes nécessaires, la carbonisation et broyage puis tamisage des noyaux de dattes et l'étape suivante qui concerne l'activation physique ou thermique qui se passe à la vapeur d'eau en déterminant le rendement de notre charbon. Nos résultats montrent que le rendement de carbonisation est comparable avec d'autres travaux et même avec des études expérimentales.

Dans la deuxième partie nous avons réalisé une étude cinétique de l'adsorption du dichlorodiphényltrichloroéthane DDT. Cette étude a montrée que le charbon actif issu des noyaux de dattes est capable d'adsorber efficacement cette substance. Pour notre contaminant le DDT représente un model type de contaminant organique qui se fixe réellement dans notre charbon actif végétale ceci est bien montré par les courbes de l'analyse UV-Visible. D'après Les courbes des cinétiques d'adsorption du polluant, on caractérise trois régions essentielles : la première est la plus efficace car elle est traduite par des tangentes fortes en adsorption, la deuxième région présente une régression sensible en fixation des polluants, en fin elle terminera par une étape de saturation c'est la région dans laquelle le produit cesse à s'adsorber.

Les noyaux de dattes forment un résidu naturel non coûteux représente aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux usées. En effet, il est possible de les utiliser comme des adsorbants moins onéreux et très efficaces pour l'élimination des polluants après leurs carbonisations et activations. La valorisation des déchets végétaux en les exploitant dans le domaine d'épuration des eaux usées par le procédé d'adsorption étant donné que ce dernier est utile pour minimiser le degré de pollution et aussi pour la protection de l'environnement d'une manière générale.

Résumé

Traitement par élimination d'un contaminant organique sur un charbon actif végétal

(Noyaux des dattes)

Résumé : L'adsorption par charbon actif permet d'avoir un bon rendement de traitement des eaux contaminées par des colorants, des métaux lourds etc. Ceci nous incite à utiliser l'adsorption par le charbon actif dans l'abattement des colorants toxiques. Cependant l'inconvénient de l'adsorption en général, est que les molécules polluantes ne sont pas oxydées mais plutôt transférées de la phase liquide polluée vers la phase solide des adsorbants. Un traitement supplémentaire de la phase solide est donc préconisé. Notre objectif est l'étude de l'élimination de ces polluants organiques par le charbon actif à base végétale. Nous essayons de préparer un CA à base des noyaux de datte ceci on jouant sur le temps de contact et la cinétique d'adsorption pour voire l'efficacité de fixation de quelques polluants organiques.

Type de contaminant: DDT dichlorodiphényltrichloroéthane.

Mots clés : charbon actif, DDT, Adsorption, Pollution.

Treatment by removal of an organic contaminant on a plant activated carbon (dates kernels)

Abstract: The adsorption by activated carbon makes it possible to have a good yield of treatment of water contaminated by dyes, heavy metals, etc. This encourages us to use adsorption by activated carbon in the abatement of toxic dyes. However, the disadvantage of adsorption in general is that the polluting molecules are not oxidized but rather transferred from the polluted liquid phase to the solid phase of the adsorbents. An additional treatment of the solid phase is therefore recommended. Our goal is to study the elimination of these organic pollutants by plant-based activated carbon. We try to prepare a CA based on date kernels this one playing on the contact time and the kinetics of adsorption to even the fixing efficiency of some organic pollutants.

Type of contaminant: DDT dichlorodiphényltrichloroéthane.

Keys words: Activated carbon, DDT, Adsorption, Pollution.

المعالجة عن طريق إزالة ملوث عضوي على كربون منشط نباتي (نواة التمر)

الملخص : ان الامتصاص بواسطة الكربون المنشط يجعل من الممكن الحصول على عائد جيد من معالجة المياه الملوثة بالأصبغ والمعادن الثقيلة ، إلخ. هذا يشجعنا على استخدام الامتصاص عن طريق الكربون المنشط في الحد من الصبغات السامة. ومع ذلك ، فإن عيوب الامتصاص بشكل عام هي أن الجزيئات الملوثة لا تتأكسد بل تنتقل من الطور السائل الملوث إلى الطور الصلب للممتازات. ولذلك يوصى بإجراء علاج إضافي للمرحلة الصلبة. هدفنا هو دراسة القضاء على هذه الملوثة العضوية عن طريق الكربون المنشط المستند إلى النبات. نحضر الكربون المنشط استناداً إلى نواة التمر التي يتم تشغيلها في وقت الاتصال وحرّيات الامتصاص وحتى كفاءة تثبيت بعض الملوثات العضوية.

نوع الملوث: ثنائي كلورو ثنائي فينيل ثلاثي كلورو الإيثان.

الكلمات المفتاحية: الكربون النشط ، ثنائي كلورو ثنائي فينيل ثلاثي كلورو الإيثان ، الامتصاص، التلوث .