REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE MEDEA
FACULTE DES SCIENCES

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En chimie

Spécialité : Normes et contrôle de qualité

Par :

Etudiant 1 : BENSALLEH Meriem
Etudiant 2 :LABBACI Amina

Thème :

CARACTIRISATION DES MATERIAUX D'ADSORBANT EN VUE DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS INDUSTRIELS

Soutenue publiquement le : 07 /06 /2017, Devant le jury composé de :

Dr GASMI Sara	Grade :MCB	Université de medea	Président
Dr.KERMET SAID Hadjira	Grade :MCB	Université de medea	Examinateur
Dr.NEDJHIOUI Mohamed	Grade :MCA	Université de medea	Encadreur

Année universitaire 2016/2017

الملخص :

هذا العمل هو المساهمة في الحد من التأثير السام من الملوثات المستخدمة في الزراعة, هي المبيد المستخدمة لحماية بعض الأطعمة والفواكه ضد الحشرات. والهدف هو إيجاد آليات للحد من آثار هذه الملوثات. اخترنا الامتزاز واخترنا اثنين من الممتزّات:الكربون النشط الصناعي و فحم عظام الحيوانات:و هذا الأخير يتم إعداده في المختبر.

وأظهرت النتائج أن كلا من الفحمين لهما خصائص مماثلة: أقصى قدر من المردود (أو توازن الامتزاز)متقارب بالنسبة لكلا الفحمين : يتم الحصول على التوازن بعد سبعة أيام.طريقة الإزالة المختارة لقيادة هذا العمل هي بسيطة و يمكن استخدامها دون تكلفة كبيرة لمعالجة مياه الصرف الصحي أو الملوثة. هذه الطريقة تتركز على استخدام المواد الحيوية الخاملة و الصلبة.
الكلمات الرئيسية: أسيتامبريد، الكربون المنشط، الامتزاز.

Résumé

Ce travail est une contribution à la limitation de l'effet toxique d'un polluant utilisé en agriculture, c'est un pesticide utilisé pour protéger certains aliments et fruits contre les insectes. Le but est donc trouver des mécanismes qui permettront la limitation des effets de ces polluants. Nous avons opté pour l'adsorption et avons choisi deux adsorbants : le charbon actif industriel et un charbon d'os d'animal : ce dernier est préparé au laboratoire.

Les résultats ont montré que les deux charbons présentent des caractéristiques semblables : le rendement maximum (ou équilibre d'adsorption) est voisin pour les deux adsorbants : l'équilibre est obtenu au bout de sept jours.

Le procédé d'élimination choisi pour mener ce travail est simple et pourrait être utiliser sans grand frais pour dépolluer les eaux usées ou contaminées. Ce procédé consister à utiliser des biomatériaux inertes solides.

Les mots clé : Acetamipride, Charbon actif, Adsorption.

Abstract :

This work is a contribution to the limitation of the toxic effect of a pollutant used in agriculture, it is a pesticide used to protect certain foods and fruits against insects. The aim is therefore to find mechanisms to limit the effects of these pollutants. We opted for adsorption and chose two adsorbents: industrial activated charcoal and an animal bone charcoal: this last is prepared in the laboratory.

The results showed that the two carbons have similar characteristics: the maximum yield (or adsorption equilibrium) is similar for both: the equilibrium is obtained after seven days.

The elimination method chosen to carry out this work is simple and could be used without great expense to clean up waste or contaminated water. This process involves the use of solid inert biomaterials.

Key words: Acetamiprid, Activated carbon, Adsorption.

REMERCIMENT

On tient à remercier tout d'abord Dieu notre créateur qui nous accoudé les capacités et le courage afin de terminer et réussir ce modeste travail.

Il nous est agréable de présenter nos profonds respects et remerciement à notre promoteur Mr NEDJHIOUI Mohamed pour son aide et ses importances orientations durant les différentes étapes de l'élaboration de ce travail.

Nous tenons à remercier également l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation universitaire.

Nous exprimons gratitude et nous adressons également nos reconnaissances au responsable de laboratoire biologie Melle Radia FERGANI et tous les qui travailler dans ce laboratoire.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents qui ont joué évidemment un très grand rôle dans cette mémoire en me donnant un environnement idéal dans mon enfance et en m'enseignant les valeurs d'humilité et d'honnêteté avec lesquels j'ai essayé d'aborder mon travail scientifique. Leur soutien moral et matériel.

Enfin un grand merci à toutes les personnes qui nous aidé, soutenu et encouragée prés et de loin pour l'élaboration de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

Mon grand père et ma grande mère pour leurs amours.

Mon père et ma mère pour leur tendresse.

Mes frère Mohamed , Nourredin , Ilyes .

Mes sœurs Fatima.Z et Khadidja.

Mes amis prouche :Amina , Hind , Bouchra , Meriem, Hamid et Khadidja.

Tous les membres de ma famille, chacun par son nom.

Tous ceux qui ont fournit des sacrifices pour que je termine mes études et a tous ceux qui me sont chers, avec mes seincers salutations.

Bensalah meriem

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes grandes mères KALTOM et AICHA pour leurs amours.

A ma très chère mère FATIMA ZAHRA, qu'elle reçoit le témoignage de ma profonde affection.

A mon très cher père AISSA qui m'aidé, soutenu et encouragé durant toutes mes études.

A mes chères frères :MOHAMED. HAMZA.et. AHMED.

A mon binôme maryam et sa famille.

*A tous ceux qui porte le nom*LABBACI**

A tous mes amis surtout NABILA et Wahiba.

LABBACI Amina

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION GENERALE	01
Chapitre I: L'ADSORPTION	Page
I.1. Introduction	03
I.2. Définition de l'adsorption	03
I.3. Types d'adsorption	04
I.3.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)	04
I.3.2. L'adsorption physique (ou physisorption	04
I.4.Mécanisme d'adsorption	05
I.5.Les facteurs influençant sur l'adsorption	06
I.5.1.Nature de l'adsorbant	06
I.5.2.Nature de l'adsorbat	07
I.5.3.paramètres d'adsorption	07
I.6.Isothermes d'adsorption	07
I.6.1.Classification des isothermes d'adsorption	08
a-Classification selon Giles	08
b-Classification des isothermes selon IUPAC	09
I.7. Les modélisations	10
I.7.1. Isotherme de langmuir	10
I.7.2. Isotherme de Freundlich	12
I.7.3. Isotherme de temkin	13
I.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption	13
a- Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)	14
b- Le modèle pseudo-second-ordre (PSO)	14
c-Modèle d'Elovich	15
d-Le modèle de diffusion intraparticule	15
I.9. Aspect thermodynamique de l'adsorption	17
I.10.Quelques techniques utilise dans l'adsorption	18
I.10.1.photo catalyse	18
I.10.2.La coagulation	18
I.11.Conclusion	18
I.10.4.Electrocoagulation	19
I.10.3.La floculation	20
Chapitre II: L'ADSORPTION	Page
II.1.Introduction	21
II.2.Définition	21
II .3.Facteurs généraux de caractérisation	23
II.4.Caractérisation des adsorbants	24
II.4.1. Propriétés chimique	24
II.4.2. Propriétés physiques	24
II.5. Les Principaux types adsorbant	25

II.5.5. Les caractéristiques physiques	25
II.5.2. Structure chimique de charbon actif	26
II.5.3. Classification et fabrication de charbon actif.....	28
II.5.4. Forme physique du charbon actif	28
II.5.1. Utilisation et structure du charbon actif	30
II.5.6 Les propriétés physique	31
II.6.Régénération	33
II.6.1.La Régénération thermique	34
II.6.2.La Régénération chimique	34
II.6.3.La Régénération biologique	34
II.7.Conclusion	34
Chapitre III: TYPES DE REJETS INDUSTRIELS .	Page
III.1.introduction.....	35
III.2.définitions de la pollution	35
III.3.les défirent types d'effluent.....	36
III.3.1.Les eaux usées domestiques.....	36
III.3.2.Les eaux usées industrielles.....	37
III.3.3.Les eaux pluviales et de ruissellement.....	38
III.4.type de pullulant	38
III.4.1.pollution domestique.....	38
III.4.2.pollution urbaine	39
III.4.3.Pollution agricole	39
III.4.3.1.Utilisation des engrais en agriculture	39
III.4.3.2.Utilisation des pesticides en agriculture.....	39
III.5.pollution industrielle	40
III.6.la pollution des eaux et leurs conséquences.....	40
III.6.1.La pollution organique.....	40
III.6.2.La pollution par les matières en suspension.....	40
III.6.3.La pollution toxique.....	41
III.6.4.La pollution azotée et phosphorée.....	41
III.6.5.La pollution microbiologique.....	41
III.7.Traitement des eaux usées	41
III.7.1. Traitements physico-chimiques : traitements primaires.....	42
III.7.2.Traitements biologiques : traitements secondaires.....	42
III.7.2.1.Le lagunage naturel	42
III.7.2.2.Les boues activées	43
III.7.2.3.Les espèces sont sélectionnées selon ce que l'on souhaite éliminer.....	43
III.7.2.4.Les biofiltres et filtres bactériens	43
III.7.3.Nouveaux traitements : traitements tertiaires.....	43
III.8.traitement des effluent industriels.....	44

III.9.Paramètres utilisés pour la caractérisation des effluent industriels.....	45
III.9.1.Les paramètre physiques	45
III.9.2.Les paramètres chimique.....	45
III.9.3.les paramètres biologiques.....	46
III.10. les effluents testés (quelque caractéristiques).....	46
III.10.1.les pesticides.....	46
III.10.1.1.Définition des pesticides.....	46
III.10.1.2. Classification.....	46
III.10.1.3.Effet des pesticides sur la santé et sur l'environnement....	47
III.10.1.3.1.Effets sur la santé.....	47
III.10.1.3.2.Effets sur l'environnement.....	47
III.10.2.L'effluent testée choisi :Acétamipride	48
III.10.2.1.Définition.....	48
III.10.2.2.Identification.....	49
III.10.2.3.Propriétés chimiques.....	49
III.10.2.4.Propriétés physiques.....	49
III.11. Conclusion.....	49

Chapitre IV: PARTIE EXPIRIMENTALE	Page
IV.1.Objectif	50
IV.2.Produits utilisés	50
IV.3.Description des matériaux	52
IV.3.1.Préparation du charbon d'OS	52
IV.4. Les caractéristiques du charbon d'OS.....	54
IV.5.Détermination des concentrations	60
IV.6.Principe de fonctionnement.....	61
IV.7.Notions de base **.....**	62
IV.7.1.Loi de Lambert	62
IV.7.2.Loi de Beer	62
IV.7.3.Loi de Beer-Lambert.....	62
IV.8.Spectre d'adsorption	62
IV.9.Courbe d étalonnage	63
IV.10.L'adsorption	64
IV.10.1.Principe.....	64
IV.10.2.Mode opératoire d'adsorption	64
IV.11.Cinétique d'adsorption	65
IV.12. Interprétation des résultats.....	67
IV.13. vérification de quelques types d'isothermes d'adsorption	68
IV.14.1. Isotherme de FREUNDLICH	68
IV.14.2. Vérification de la loi de WEBER.....	72

IV.15.Conclusion	74
Conclusion général.....	75
ANNEXE	
BIBLIOGRAPHIE	

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITR I: LADSORPTION.

Tableau .I.1: Différences entre la physisorption et la chimisorption.....05

Tableau .I.2: les étapes de l'adsorption. 06

CHAPITR II:LES ADSORBANTS

Tableau .II.1 : comparaison des classifications de BOEHM (1964) et PURI (1975).....28

CHAPITR IV: PARTIE EXPIRIMENTAL

Tableau .IV.1. Fréquences caractéristiques de groupe et de structure d'après Labo…….....55

Tableau .IV.2 : Résultats obtenus.....60

Tableau. IV.3 : densité optique des solutions d'Acetamipiride à différentes concentrations**.**.....63

Tableau .IV.4 : Résultat expérimentaux.....65

Tableau. IV.5: Résultats expérimentaux.....66

Tableau IV.6: Résultats expérimentaux du charbon d'os……....68

Tableau .IV.7 : Résultats expérimentaux.....70

Tableau .IV.8 : Valeurs calculé d'après l'équation de WEBER.....72

LIST DE FIGURE

CHAPITR I: LADSORPTION.

Figure . I.1: Phénomène d'adsorption 04

Figure .I.2: Les étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption 06

Figure .I.3: Représentation des différentes isothermes d'adsorption (d'apres Giles, 1960).....08

Figure .I.4 : Différents types d'isotherme suivant la classification de l'IUPAC.....10

Figure I.1 : les différents types d'isothermes de Langmuir.....12

Figure I.6.1: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau Microporeux 16

Figure .I.7: schéma du procédé d'électrocoagulation.....20

CHAPITR II:LES ADSORBANTS

Figure II.1: Grain de charbon actif…….……22

Figure II.2: Zéolithe……....22

Figure II.3: Gel de Silice…….….23

Figure II.4: Représentation schématique des différents types de pores……20

Figure II.5 : Représentation des groupements fonctionnels acides d'après PURI(1973) et PAPIRER et AL (1975)……....26

Figure II.6: charbon actif en poudre……..…..27

Figure II.7: charbon actif en grain…….29

Figure II.8: charbon actif extrudé……..30

Figure II.9: Représentation de la surface interne et externe d'un charbon actif……30

CHAPITR III: TYPES DE REJETS INDUSTRIELS

Figure III.1 :L'utilisation domestique de l'eau……...36

Figure III.2 : Les eaux pluviales et de ruissellement……....38

Figure III.3. Exemple des eaux usées de Saskatoon au Canada - Schéma d'une station utilisant les traitements primaires ("plusieurs écrans"), secondaires ("bassin principal") et tertiaires (DNF au niveau du "bioréacteur")…….44

Figure III.4. Mécanismes de transferts et de transformations des pesticides dans les milieux de l'environnement (d'après le schéma conceptuel du CORPEN, INERIS 2005)……...47

Figure III.5.:structure 2D d'Acétamipride……...48

Figure III.6. Structure 3D d'Acétamipride……..48

CHAPITR IV: PARTIE EXPIRIMENTAL

Figure IV.1 : la structure 2D de l'acetamipride..... 51

Figure IV.2 : les étapes de préparation charbon animal (d'os).....52

Figure IV.3: broyage de la matière première : OS d'un bovin : la vache.....53

Figure IV.4 : le charbon d'os avant.....53

Figure IV.5 : charbon d'os après.....53

Figure IV.6. Appareil : spectrophotomètre IR à transformée de Fourier (FTIR ou IRTF)…...54

Figure IV.7 : le spectre FTIR du charbon d'os animal.....55

Figure IV.8 : observation microscopique de charbon d'OS (x10, x40, x100).....56

Figure IV.9 : Spectrophotomètre ultraviolet-visible.....61

Figure IV.10 : Courbe d'étalonnage :D.O (Acétamipride) = f(Concentration).....63

Figure IV.11 : Organigramme du mode opératoire de l'adsorption de charbon d'os animal.....64

Figure IV.12 : Organigramme du mode opératoire de l'adsorption de charbon actif.....65
Figure IV.13 a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.1g/l.....66
Figure IV.14 a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.01 g/L.....67
Figure IV. 15: Isotherme d'adsorption X/m = f(C).....69
Figure IV.16: Isotherme de Freundlich Log(X/m)=f(Log C).....69
Figure IV.17 : Isotherme d'adsorption X/m = f(C).....70
Figure IV.18 : Isotherme de Freundlich Log(X/m)=f(Log C).....71
Figure IV.19: Vérification de la loi de WEBER.....73
Figure IV.20 : Vérification de la loi de WEBER.....73

PRINCIPAUX SYMBOLES ET NOTATIONS

Symboles	Unités	Définition
X/M	**mg /g**	-quantité adsorbée à l'équilibre.
C_e	**mg /l**	-concentration à l'équilibre.
b	/	-paramètre de Langmuir.
$(x/m)_0$	**mg/g**	-capacité maximale d'adsorption de la monocouche.
X	/	- nombre de grammes de substances adsorbées.
M	/	-nombre de grammes de substances absorbantes.
K_F et 1/n	/	-paramètres de Freundlich.
Θ	/	-le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.
K_0	/	-constante d'équilibre.
ΔQ°	**kj/mole**	-variation de la chaleur d'adsorption.
ΔG°	**kj /mol**	-l'enthalpie libre Standard.
ΔH°	**kj/mol**	- l'enthalpie standard .
ΔS°	**kj/mol**	- l'entropie standard
K_1	**min^{-1}**	- constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption.
q_e	**mg/g**	-quantité adsorbée à l'équilibre.
q_t	**mg/g**	-quantité adsorbée à l'instant.
t	**min**	- temps de contact.
K_2	**min**	-constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption.
α	**mg/g.min**	-la vitesse initiale d'adsorption.
β	**g/mg**	-la constante de désorption.
K_i	**$mg/g.min^{1/2}$**	- la constante de diffusion intra particule.
k_d	/	- Constante de distribution.
Q_e	**$mg.g^{-1}$**	-Capacité d'adsorption à l'équilibre.
R	**J. mol^{-1}.K^{-1}**	-Constante des gaz parfaits.
T	**K**	-Température absolue.
ρ_{app}	**g/ml**	-La masse spécifique apparente.
d_{app}	/	-La densité apparente.
$\rho_{réelle}$	**g/cm^3**	-La masse spécifique réelle.
$d_{réelle}$	/	-La densité réelle.
V_{pt}	**cm^3/g**	-Volume poreux total.
ε	/	-La porosité.
h	**%**	-Humidité.
λ	**nm**	-longueur d'onde.
T′	/	- transmission.
I_{inc}	/	-intensité lumineuse incidente.
I_{trans}	/	-intensité lumineuse transmise.

C **A** **ε** **d** **t**	**mol/l** / **/** **cm** **jours**	-concentration. -absorption. -coefficient d'absorption molaire. -l'épaisseur du milieu traversée par la lumière. -temps.

ABRIVIATION

BET : BRUNAUER EMMET et TELLER.

CAG : charbon actif en grain.

CAP : charbons actifs en poudre.

DBO_5 : demande biologique d'oxygène sur cinq jours (g/m^3) .

DCO : demande chimique en oxygène (g/m^3).

DNF : Déplacement Nutritif Biologique.

D.O : densité optique.

EC : L'électrocoagulation.

I.U.P.A.C: International Union of Pure and Applied Chemistry.

MES : les matières en suspension

PPO : pseudo-premier-ordre.

PSO : pseudo-second-ordre.

UV : ultraviolet-visible.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La nature et les êtres vivants subissent de plus en plus les conséquences de la pollution avec le développement industriel et la croissance démographique. La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultats du rejet des eaux usées sans traitement ou un niveau de traitement insuffisant: Cela provoque une dégradation de l'écosystème **[1],** notamment certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, métaux lourds …) ou agricole (pesticides, engrais,…) susceptibles de créer des nuisances importantes.**[2]**

Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique. L'effluent désigne les eaux (généralement altérées de pollution organique, chimique, thermique....) sortant de chez un usage ou un groupe d'usagers. Généralement, les effluents nécessitent, plus ou moins léger en fonction du degré d'altération des eaux, avant rejet dans le milieu naturel**. [1]**

Le traitement des effluents peut prendre différentes formes: processus physiques, thermiques ou biologiques, y compris le tri, qui modifient les caractéristiques des déchets de manière à en réduire le volume ou le caractère dangereux, à en faciliter la manipulation ou à en favoriser les valorisations. Le choix d'un procédé pour le traitement des rejets dépend d'un certain nombre de facteurs dont les plus signifiants : La composition de l'effluent, le type de la réutilisation, la qualité des besoins et la dimension de l'installation. **[1]**

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y'a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, les procédés électrochimiques : l'électrolyse, l'électrocoagulation, les procédés membranaires et l'adsorption. Cette dernière présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement de divers effluents et apporte ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement où plusieurs adsorbants sont utilisés pour le traitement des effluents aqueux **[2]**.

L'objectif de ce travail est une contribution à la limitation de l'effet toxique d'un polluant (un pesticide) : l'Acétamipride. C'est un insecticide utilisée en agriculture et dont l'utilisation en fortes doses nuis aux produits agricoles et à l'environnement. L'adsorption est utilisée comme moyen de la limitation de cet effet.

Pour mener notre étude à terme, nous avons organisé le travail en deux parties:

La première partie de ce mémoire est consacrée à une synthèse bibliographique qui englobe trois chapitres :

Chapitre 1 : L'adsorption et l'isotherme d'adsorption: Freundlich, Langmuir.... ;

Chapitre 2 : Les adsorbants: charbon actif et leur structure ;

Chapitre 3 : les types de rejets industriels et les méthodes de traitement.

La deuxième partie est une étude expérimentale, au cours de laquelle, nous avons procédé à un traitement du polluant industriel par le phénomène d'adsorption, en utilisant deux matériaux adsorbant le charbon actif industriel et le charbon d'os animal (ce dernier préparée ou niveau du laboratoire à partir d'os d'un bovin : la vache).

Le choix de deux adsorbants présentant des caractéristiques semblables est dicté dans le but de pouvoir faire des comparaisons dans les mêmes conditions opératoires.

Le travail se termine par une conclusion générale qui englobe quelques résultats et perspectives.

Chapitre I:

L'ADSORPTION

I.1. Introduction :

L'adsorption occupe une place importante dans les procédés de séparation, donc il est important de bien connaître ce phénomène pour pouvoir l'utiliser et le développer. Dans ce chapitre, on va commencer par donner des généralités sur l'adsorption, puis essayer de connaître l'importance de la cinétique d'adsorption rapide dans ce genre de réaction et enfin parler du déroulement du phénomène dans deux régimes différents : le régime statique et le régime dynamique tout en exposant quelques équations des modèles d'isothermes d'adsorption pour les deux régimes.

I.2. Définition de l'adsorption :

Le terme adsorption à été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel lesmolécules de gaze pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux sont appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant**[3]**.Les sites ou se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs.

Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât **[3]**.

La relation adsorbant-adsorbat peut être schématisée comme suit:

$$G + S \leftrightarrow GS \quad \textbf{(I.1)}$$

Ou:

G: représente une molécule d'adsorbat.

S: représente un site d'adsorbant, et avec:

$$K = [GS]/[G]\,[S] \quad \textbf{(I.2)}$$

ou K : Constante d'adsorption

Ce phénomène résulte del'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

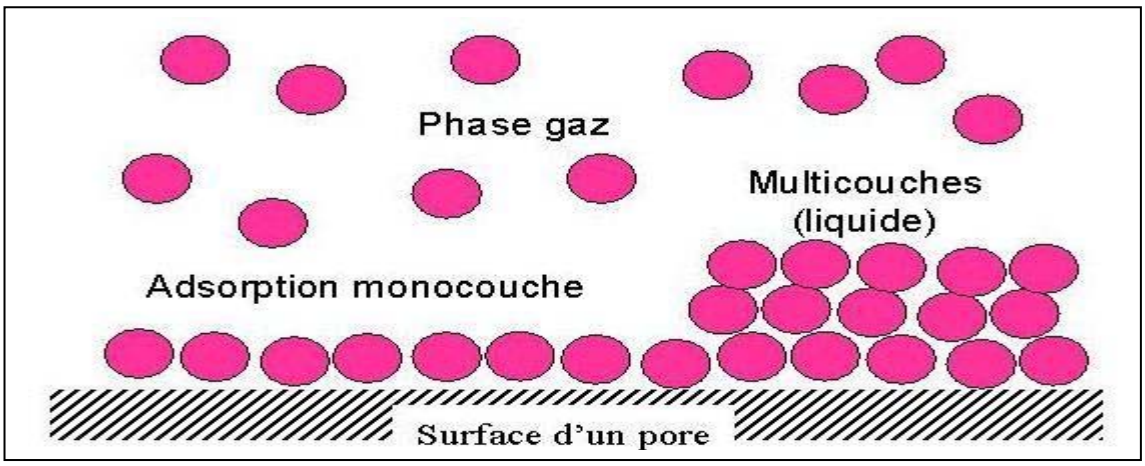


Figure I.1: Phénomène d'adsorption**.[4]**

I.3. Types d'adsorption :

Selon les force sintervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption, on distingue, en générale, les types d'adsorption suivants :

I.3.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption) :

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide **[5].** La chaleur d'adsorption,relativement élevée est comprise enter 20 et 200 Kcal/mol **[6].**la chimisorption se caractériser aussi par un équilibre longe à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.

I.3.2. L'adsorption physique (ou physisorption) :

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20kcal/mol **[5].** Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du

solide (adsorbant) sont assurées par des force électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) **[7]**. La physisorption est rapide et réversible.et ce type d'adsorption se caractérise par la réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température ;une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.

Tableau .I.1: Différences entre la physisorption et la chimisorption**[8]**

PROPRIETES	**Physisorption**	**Chimisorption**
Chaleur d'adsorption	Favorisée par une baisse de la température	Favorisée par une température élevée
Vitesse	Rapide (elle ne requiert pas d'énergie d'activation)	Moyenne (elle requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus)
Liaison entre liquide et solide	Physique, type Van Der Waals	Chimique, type covalent plus caractère ionique
Etat de surface	Adsorption en multicouche possible	Adsorption en monocouche
Réversibilité	Très réversible	Difficilement réversible

I.4.Mécanisme d'adsorption:

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif dénommé adsorbant. Ce processus comporte plusieurs étapes .**[9]**

Tableau N°I.2.: les étapes de l'adsorption [9]

Etap	Transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers l'interne	Très rapide
Etap	Déplacement de l'eau liée jusqu'au contact charbon	rapide
Etap	Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration	Lent
Etap	Adsorption dans une micropore	Très rapide

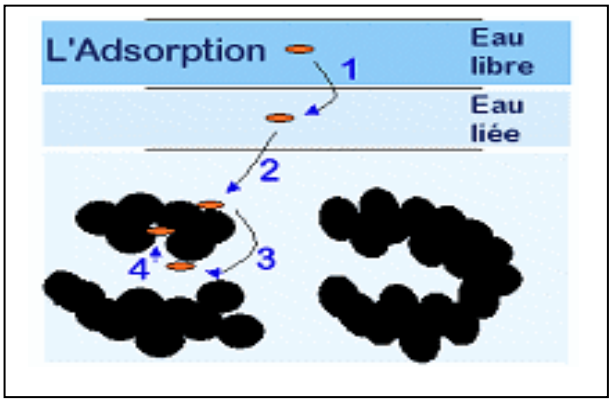


Figure.I.2:Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption .**[9]**

I.5.Les facteurs influençant sur l'adsorption:

Cependant l'efficacité à adsorber les solutés dépend d'une part des paramètres de fonctionnement du procédé, et d'autre part de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat

I.5.1.Nature de l'adsorbant:

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques .**[10]** Les

caractéristiques des adsorbants (l'origine , volume poreux, surface spécifique, distribution poreuse, granulométrie) jouent un rôle important au cours du processus d'adsorption.**[10]**

I.5.2.Nature de l'adsorbat:

La solubilité, la polarité, le poids moléculaire ainsi que la structure moléculaire ont une influence notable sur le phénomène d'adsorption.

La capacité de rétention d'un polluant est fonction de:

-Sa structure et taille des molécules; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat;

-Sa solubilité; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée; de sa concentration .**[11]**

I.5.3.paramètres d'adsorption:

Le phénomène d'adsorption dépend aussi des paramètres des fonctionnements du procédé à savoir:

-La concentration de l'adsorbant et de l'adsorbat

-Le pH de la solution .

-La vitesse d'agitation.

-La température

-Le temps de contact entre adsorbant et adsorbat .**[11]**

I.6.Isothermes d'adsorption :

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration de soluté en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu:adsorption en monocouche ou

multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non ...De nombreux modèles ont été développes afin de les représenter.**[12;13]**

I.6.1.Classification des isothermes d'adsorption :

- **a-Classification selon Giles:**

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudie. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes :

- **Les courbes de type S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement ;

- **Les isothermes de type L** (dite Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat ;

- **Les isothermes de type H** (haute affinité) : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté ;

- **Les isothermes de type C** : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant .**[14], [15]**

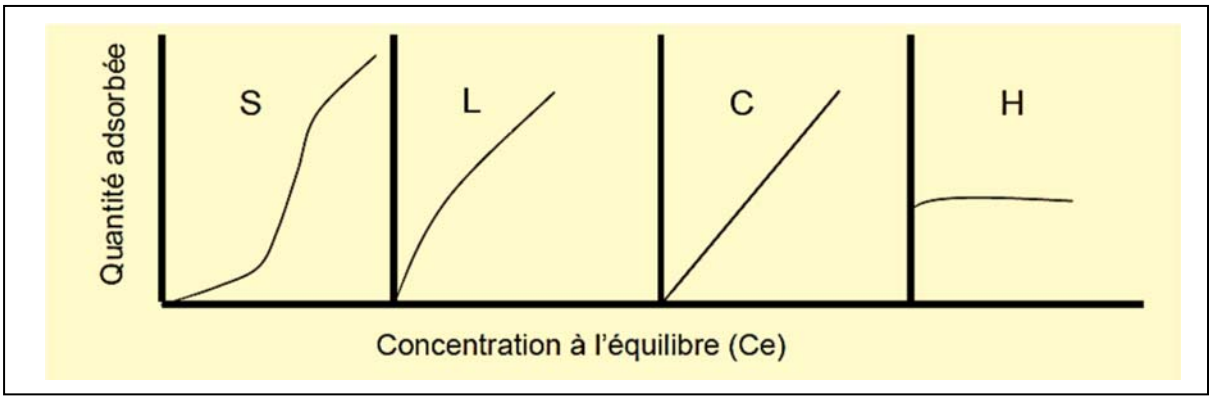


Figure.I.3.: Représentation des différentes isothermes d'adsorption (d'apres Giles, 1960).**[15]**

- **b.Classification des isothermes selon IUPAC:**

Il existe différents types d'isothermes classées selon IUPAC, leurs allures sont présentées dans la **figure.I.6.[16]**

L'isotherme de types I :

Le milieu ne contient que des micropores saturés, appelée aussi isotherme de Langmuir , cette isotherme est caractéristique d'une adsorption monocouche.

L'isotherme de type II :

Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaississement progressif de la couche adsorbé.

L'isotherme de type III:

Le milieu est de même type que pour les isothermes de type II, mais les interactions(milieu poreux : gaz adsorbé) sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

L'isotherme de type IV:

Elle correspond à un milieu méso poreux dans lequel se produit un condensat ion capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en générale une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.

L'isotherme de type V:

Le milieu est de même type que pour les isotherme de type IV, mais les interactions (milieu poreux /gaz adsorbé) sont faibles, ce type d'isotherme est rarement rencontré.

L'isotherme de type VI:

Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches se forment les unes après les autres.

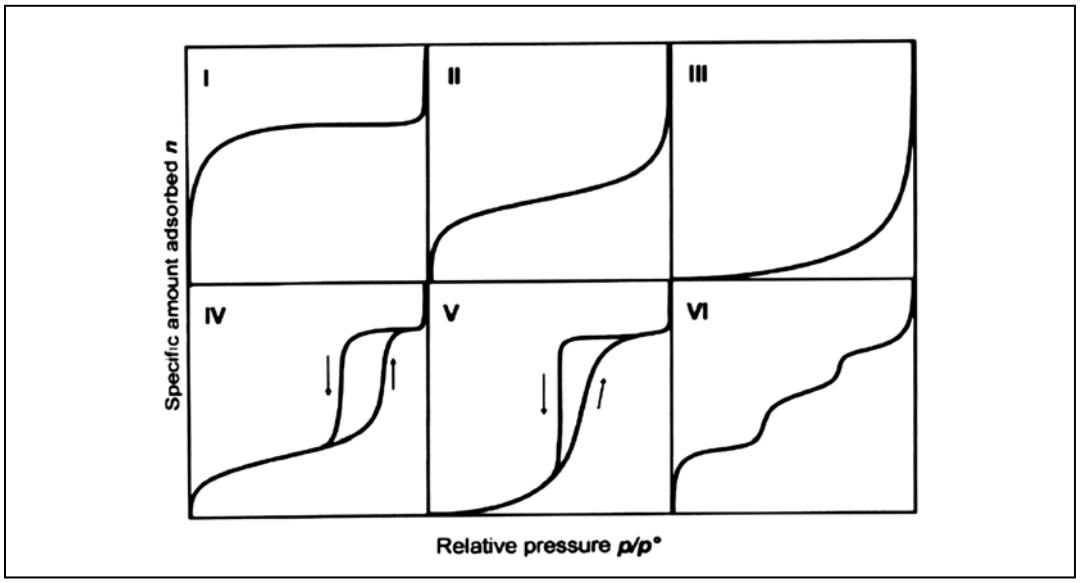


Figure .I.4 : Différents types d'isotherme suivant la classification de l'IUPAC.**[16]**

I.7. Les modélisations :

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme

« Isothermes »**[17]**.On peut classer les équations d'adsorption en mode statique selon leur ordre chronologique d'apparition et également par ordre de complexité théorique et mathématique comme suit : l'équation de Langmuir, Freundlich,Temkin**[18]**. Par la suite d'autres équations ont été développées.

I.7.1. Isotherme de langmuir :

L'isotherme de Langmuir constitue un moyen pratique pour étudier l'adsorption sur une surface. Il a considéré que l'adsorption de molécules au contact d'une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes **[19]**:

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber;
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche;
- L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées

Dans ce cas d'adsorption en monocouche, l'équation de Langmuir à l'équilibre s'écrit :

$$\frac{X}{m} = \frac{b(x/m)_0 .C_e}{1+bC_e} \textbf{(I.3)}$$

C_e: concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l)

X/m : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g)

b : paramètre de Langmuir.

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

l'équation est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{b(\frac{x}{m})_0} + \frac{C_e}{(\frac{x}{m})_0} \qquad \textbf{(I.4)}$$

En traçant la droite Ce/(x/m) = f(Ce on détermine la valeur de la capacité maximum de la monocouche.

Ce modèle peut présenter cinq types d'isothermes reliés aux divers mode de fixation du soluté sur le solide:[**20**]

- **Type S :** indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

- **Type L :** indique une adsorption à plat de molécule bifonctionnelles.

- **Type H :** ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

- **Type C :** la première partie (ligne droite croissante) signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage; concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

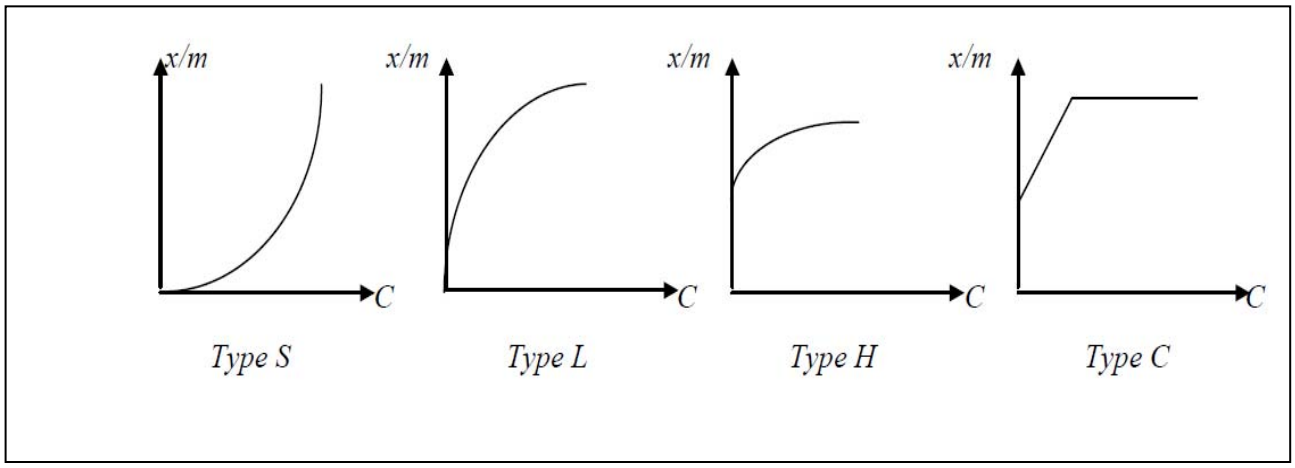


Figure I.5 : les différents types d'isothermes de Langmuir.

La figure I.5 représentes ces différentes formes d'isothermes.**[20]**

I.7.2. Isotherme de Freundlich :

Freundlich a mené plusieurs études concernant l'adsorption; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe du fait de l'hétérogénéité de la surface ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène,l'énergie d'adsorption peut diminuer lorsque la quantité adsorbée croit par suite des répulsions s'exerçant entre les molécules ou radicaux adsorbés.**[21]**

L'équation de Freundlich s'écrit alors :

$$X/m = k_F . C_e^{1/n} \quad \textbf{(I.5)}$$

Où :

x : nombre de grammes de substances adsorbées;

m: nombre de grammes de substances absorbantes;

X/m : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g);

C_e: concentration à l'équilibre en mg/l;

K_F et 1/n : paramètres de Freundlich, caractéristique de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

I.7.3. Isotherme de temkin :

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec ledegré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ouà des interactions latérales entre molécules adsorbées.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\boldsymbol{\Theta = \frac{RT}{\Delta Q}.\ln k_0.C_e} \quad \textbf{(I.6)}$$

Θ : représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par larelation :

$$\boldsymbol{\Theta = \frac{x/m}{(x/m)_0}} \quad \textbf{(I.7)}$$

Où :

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

K_0 : constante d'équilibre.

ΔQ: variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole).

(x/m): quantité adsorbée, en (mg/g).

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption, en (mg/g)

I.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption :

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pourdonner des informations essentielles pour l'utilisation de ces charbons actifs dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté quatre modèles de cinétique :

Ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO), et d'Elovichet la diffusion intraparticule.

a- Le modèle de pseudo premier ordre (PPO) :

L'expression est donnée par Lagergren**[22]** :

$$\frac{dq_t}{d_t} = K_1(q_e - q_t) \qquad \textbf{(I.8)}$$

Où :

K_1: constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption en (min^{-1}).

q_e: quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

q_t: quantité adsorbée à l'instant en (mg/g).

t: temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales qt = 0 à t = 0, l'équation devient :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \textbf{ (I.9)}$$

La linéarisation de l'équation précédente donne : $\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

On trace $\ln (q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e.

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption **[23]**.

b- Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) :

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante **[24]**:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \textbf{(I.10)}$$

Où :

K_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption en (g/mg/min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g),

q_t: quantité adsorbée au temps en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Après intégration on obtient :

$$q_t = \left(\frac{k_2 q_e^2 t}{k_2 q_e t + 1}\right) \qquad \textbf{(I.11)}$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \textbf{(I.12)}$$

$\mathbf{h = k_2\ q_e^2}$ est la vitesse initiale d'adsorption en (mg /g min).

On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et qe.

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) **[23].**

c-Modèle d'Elovich :

Elle peut être exprimée par **[25]**:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \qquad \textbf{(I.13)}$$

Où:

α : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g. min)

β: la constante de désorption (g/mg).

Pour simplifier l'équation d'Elovich il a été supposé que $\alpha . \beta t = 1$et que $q_t = 0$ à t= 0, donc onObtient :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha . \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \qquad \textbf{(I.14)}$$

On trace q_t= f (ln t) on peut déterminer les valeurs de α et β.

d-Le modèle de diffusion intraparticule :

Les molécules sont probablement transportées dans les particules des adsorbants par un processus de diffusion intraparticulaire à cause de la porosité des charbonsactifs.

Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption parl'adsorbant poreux :

1) transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe),

2) pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieurdes pores de l'adsorbant (diffusion intraparticule, dans les pores),

3) adsorption de la molécule sur la surface interne de pore **[26].**

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption des deux colorants on utilise l'équation de Weber et Morris **[27]** :

$$\mathbf{q_t = k_i t^{1/2} + C} \qquad \textbf{(I.15)}$$

q_t : c'est la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

C: l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de c donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeurde l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est importante.

K_i: la constante de diffusion intraparticule (mg/g $min^{1/2}$).

Si on trace q_t en fonction de $t^{1/2}$ on peut déterminer la constant K_i et l'épaisseur de la couche Limite C.

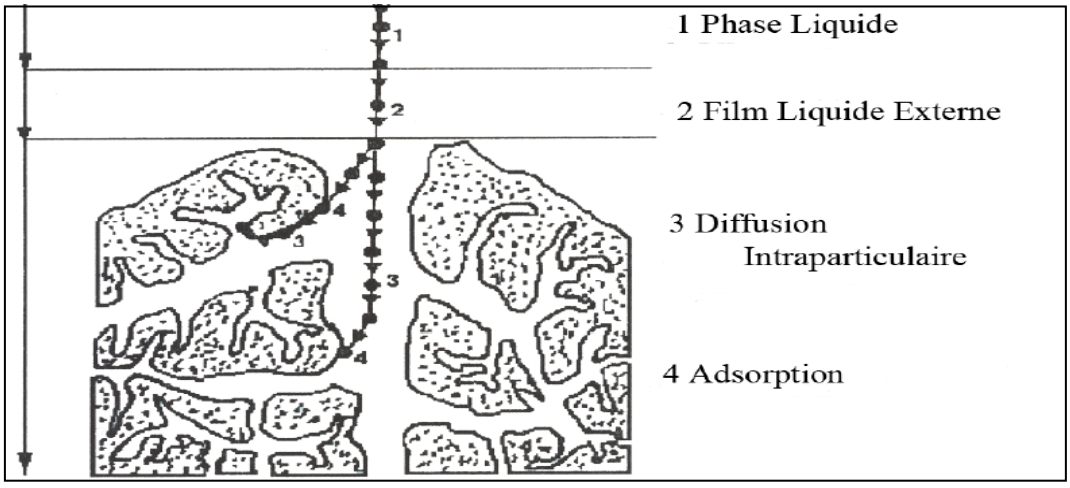


Figure I.6: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau Microporeux [28].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la Surface de l'adsorbant.

2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers La surface des grains).

3)- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse. De la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est Considérée comme immobile.

I.9. Aspect thermodynamique de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées **[29]**.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG°, l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° ont été déterminés en utilisant les équations suivantes **[30]**.

$$\mathbf{k_d = \frac{Q_e}{C_e}} \quad \textbf{(I.16)}$$

$$\mathbf{\Delta G^0 = -RTlnk_d} \quad \textbf{(I.17)}$$

$$\mathbf{\ln k_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right)\frac{1}{T}} \quad \textbf{(I.18)}$$

Avec :

k_d: Constante de distribution ;

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre ($mg.g^{-1}$);

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/L) ;

R : Constante des gaz parfaits ($J.\ mol^{-1}.K^{-1}$) ;

T : Température absolue (K).

I.10.Quelques techniques utilise dans l'adsorption:

I.10.1.photo catalyse :

Au cours de ces dernières années;la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un essor considérable. Aujourd'hui la photocatalyse se présente comme une technologie en devenir; donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde entier .Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage, de permettre la minéralisation totale des polluant l'intégrité de l'environnement**.[30]**

I.10.2.La coagulation :

La coagulation est par définition le phénomène de déstabilisation des particules colloïdales, qui peut notamment être obtenu par neutralisation de leurs charges électriques. Le produit utilisé pour cette neutralisation est appelé: coagulant. Les coagulants les plus communément employés dans la pratique se limitent au: sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_,nH_2O$, polychlorure d'aluminium $Al_nOH_mCl_{3n-m}$, chlorure ferrique $FeCl_3$, sulfate de fer $FeSO_4,nH_2O$ et sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3$. Dans des cas particuliers, il est fait appel à : l'aluminate de soude $NaAlO_2$, la chaux CaO, $Ca(OH)_2$ pour attaquer la structure des matières à précipiter et favoriser ainsi la création d'un système moins stable susceptible d'être définitivement précipité par les réactifs précédent.**[31]**

I.10.3.La floculation:

C'est l'agrégation des particules déchargées par transport et mise en contact les unes avec les autres. Elle conduit à la formation des flocons ou flocs, capables d'être retenus une phase ultérieure du traitement de l'eau. On peut distinguer les floculants par leur nature (minérale ou organique), leur origine (synthétique ou naturelle) et le singne de leur charge électrique (anionique, cationique, non ionique). Parmi les floculants, on peut citer : les floculants minéraux et les floculant organiques**.[32]**

-La silice activée: c'est un le premier floculant; C'est encore actuellement celui qui peut donner les meilleurs résultats, principalement si on l'utilise conjointement avec du sulfate d'aluminium.

Les autres floculants minéraux: On peut citer, certaines argiles, le carbonate de calcium précipité, le charbon actif en poudre, le sable fin .....etc.

-Les floculants organiques: certains sont fabriqués à partir de produit naturels : ce sont les alginates (extraits d'algues), les amidons (extraits de graines végétales), certains dirivés de la cellulose, certaines gommes...etc . **[33]**

I.10.4.Electrocoagulation:

- **définition:**

C'est un procédé électrochimique d'oxidation indirect dans lequel un réactif rédox dissous existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à partir de la phase de l'électrode dans le but de participer à la réaction de coagulation. Durant le phénomène de la coagulation, le coagulant est en général ajouté sous forme de substances chimiques adéquates. Lors du procédé d'électrocoagulation, le coagulant est généré in situ par oxydation électrolytique d'une anode solide appropriée **[34].** L'électrocoagulation (EC) est une technologie qui résulte de l'interaction de trois technologies fondamentales qui sont : l'électrochimie, la coagulation et la flottation**[35]**. Elle est basée sur le fait que stabilité des colloïdes, suspensions et émulsions, est influencée par les charge électriques **[36].** Elle se réfère à la production électrochimique d'agents déstabilisants qui provoquent la neutralisation de la charge en vue de la réduction des polluants **[37].**

- **le principe :**

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant(ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium)immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+}, Fe^{3+} , Al^{+3}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation-floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de flocs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration).La figure **.I.7,** présente le principe du procédé avec des électrodes d'aluminium . Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube. Ces électrodes peuvent être

constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium**[38].**

L'EC consomme de l'énergie électrique essentiellement pour dissoudre l'anode sacrifiée.

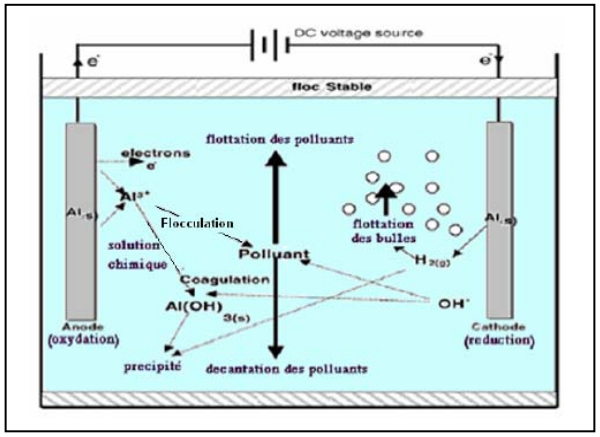


Figure .I.7: schéma du procédé d'électrocoagulation [39].

I.11.Conclusion :

Ce chapitre nous a permis de connaître des données quelques notions fondamentales sur les phénomènes d'adsorption, avec la citation de quelques types d'adsorption rencontrée, les équations d'isothermes et les propriétés physicochimique correspondantes. Les différents types d'adsorbants avec leurs caractéristiques qui sont directement liés aux phénomènes d'adsorption seront mentionnés dans le chapitre suivant.

L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pourL'environnement que pour l'hygiène du travail.

Chapitre II:

LES ADSORBANTS

II. Les adsorbants :

II.1.Introduction :

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les Zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées. Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant, sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- Porosité interne;
- Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac;
- Masse volumique de la particule;
- Masse volumique réelle;
- Surface spécifique des pores;
- Rayon moyen des pores**. [40]**

II.2.Définition :

Tous les solide agissant comme adsorbants sont caractérisé par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de mase.les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animal), soit de nature minérale .Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. **[41]** .Les adsorbant les plus utilisés dans les applications industrielles sont les suivants :

- **Charbons actifs :**

Disponible en poudre ou en grains, le charbon actif est obtenu par traitement spécial (pyrolyse) de charbon naturel (anthracite, tourbe) ou artificiels (bois de noix de coco Carbonisé).

Après traitement, le charbon active dispose d'une surface spécifique de l'ordre de500 à 1000 m^2/g avec des pores de 10 à 60 ° A, une faible densité apparente (0.5kg/l) et surtout deux propriétés principales :

Un pouvoir adsorbant et un pouvoir catalyseur. **[41]**



Figure II.1: Grain de charbon actif

- **Les zéolithes :**

Les zéolithes sont également des matériaux adsorbants microporeux. Le nom de zéolithe lui-même est dérivé de la capacité de conserver les molécules d'eau bien au delà de la température d'ébullition. Quand les molécules d'eau sont libérées des cages de zéolithes sous l'effet de la température, le cristal semble bouillir. Le nom « zéolithe » vient du grec « zein »-bouillir et « lithos »-pierre.

Structuralement, une zéolithe est un assemblage cristallin de cages d'aluminosilicates cristallisées. La maille élémentaire est un assemblage de tétraèdres associant, dans des proportions variables, des complexes d'oxydes d'aluminium $[AlO_4]^{5-}$ et d'oxyde de silicium $[SiO_4]^{4-}$, et partageant les atomes d'oxygène. Les charges anioniques sont équilibrées par la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux (Na, K, Li, Ca). L'organisation cristalline en anneaux de plusieurs tétraèdres élémentaires confère au matériau des propriétés poreuses spécifiques. En effet, les anneaux ont des ouvertures de taille définie, ce qui entraîne des effets de tamis moléculaire. La taille des pores ainsi définie est variable selon la taille et la nature du cation compensant la valence des tétraèdres de départ. **[42]**



Figure II.2: Zéolithe **[43].**

- **Alumine activée :**

L'alumine activée dispose d'une surface de 200 à 500 m^2 avec des pores de 20 à 140 ° A. Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'aluminium précipite ou de la bauxite. **[41]**

- **Gel de silice :**

Le gel de silice se présente sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800 m^2, dont la taille des pores varie de 20 à 50 °A.

Il s'obtient par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. **[41]**

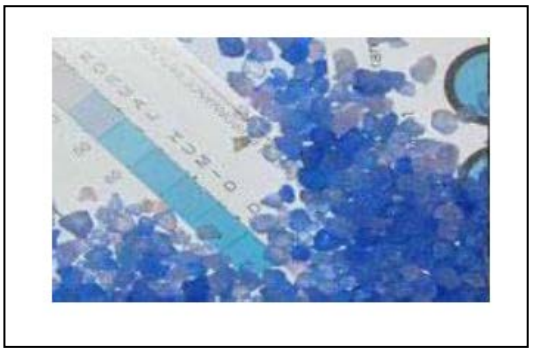


Figure II.3: Gel de Silice **[44].**

- **Argiles activées :**

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. **[45]**

- **Tamis moléculaires :**

Du groupe des aluminosilicates cristallins, les tamis moléculaires appartiennent à la famille de minéraux connue sous le nom de Zéolithes.

Leur structure cristalline consiste essentiellement en un squelette tridimensionnel de tétraèdres de SiO_4 et d'AlO_4, relié entre eux par la mise en commun d'atomes d'oxygène.

Les tamis moléculaires permettent la séparation des molécules d'un mélange d'après leur taille et leur forme. **[41]**

II .3.Facteurs généraux de caractérisation :

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés physico-chimiques mécaniques et géométriques.

La surface du solide de l'adsorbant ou tout au moins la surface réellement accessible aux solutés doit être pourquoi on utilise comme adsorbant des produits à grande surface spécifique soit naturelle comme les gels de silice soit synthétisée comme le charbon actif.

II.4.Caractérisation des adsorbants :

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface Spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière **[46].**

Un adsorbant se caractérise par des propriétés physique et chimique intrinsèques présentées ici de manière non exhaustive.

II.4.1.Propriétés chimique : selon les caractéristiques suivant :

- Affinités polaires (hydrophile, hydrophobe).
- Teneur en eaux.
- Teneur en composés solubles.
- Taux de cendres.
- Tenue en gaz vecteurs (o_2,…).
- Désorbabilité.
- Propriétés catalitiques, etc. **[47]**

II.4.2. Propriétés physiques : selon les caractéristiques suivant :

- Forme (poudre, granulés…)
- Dimensions.
- Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
- Distribution des diamètres de pores.
- Volume poreux.

- Densités (apparente, réelle…)
- Tenue mécanique.
- Tenue en température, etc. **[48]**

II.5. Les Principaux types adsorbant :

II.5.1. Utilisation et structure du charbon actif :

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

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. (Exemples: alcool simple, premier acide organique et les moins polaires).

Les molécules plus lourdes des composés aromatiques des hydrocarbures substitués sont au contraire bien fixées. **[49]**

Texture :

La texture du charbon actif est voisine de celle du graphite. Elle se présente sous la forme d'un empilement de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers. Cette structure définit des pores à l'intérieur de la particule de charbon. DUBININ a classé les pores en trois catégories différentes.

La surface spécifique est la caractéristique essentielle pour permettre l'adsorption des solutés. En conséquence, les macrospores n'ont aucun rôle dans ce processus. Les micropores représentant jusqu'à 95% de la surface totale du charbon, sont les lieux d'adsorption. La taille des bactéries ne leur permettent pas de pénétrer à l'intérieur du charbon. Elles se développent en surface et forment un biofilm. [**50]**

Structure poreuse :

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe a la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en cm3.g-1, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (**Figure II-1**). Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont reparties en trois groupes :

a- les micropores de diamètre inferieur à 2 nm ;

b- Les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;

c- Les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

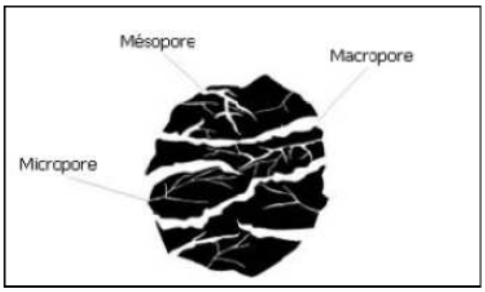


Figure II.4: Représentation schématique des différents types de pores.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption.
Les macropores : permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif.
Les mesopores : favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption.
Les micropores : déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption **[51].**

II.5.2. Structure chimique de charbon actif :

Le charbon actif comporte des groupements fonctionnels qui sont formés durant l'activation à cause des défauts des bases poly aromatiques existants dans sa structure. **[52].**

La surface d'un charbon peut être soit hydrophobe (la surface propre), soit hydrophile quand la quantité de groupes de surface oxygénés augmente (surface modifiée), ceci dépend du mode de préparation. Le matériau pourra ainsi présenter un caractère acido-basique.

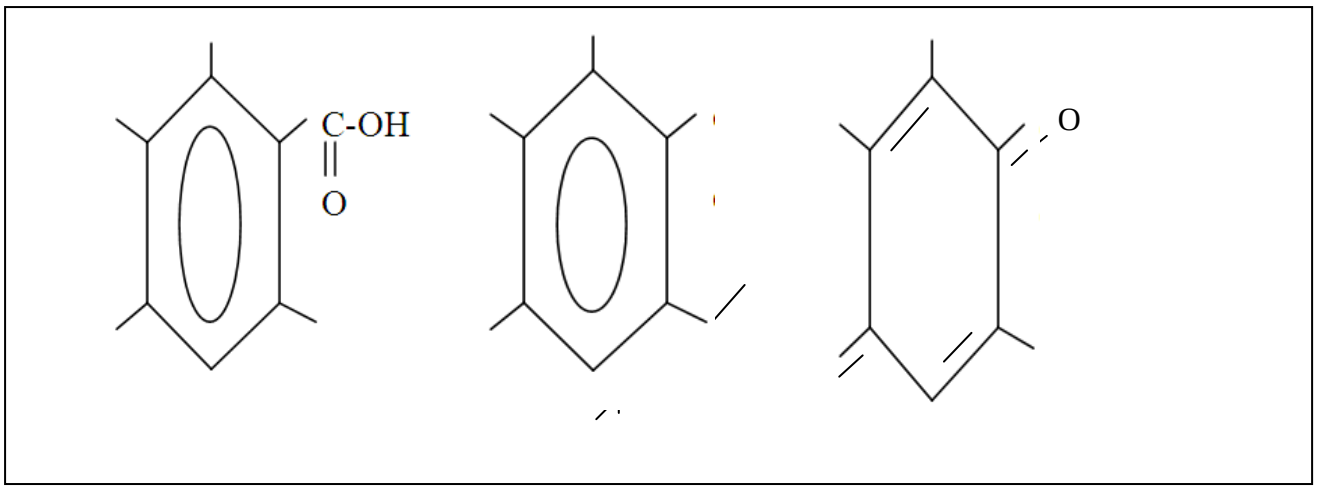
BOEHM (1964) **[53]** proposa une caractérisation des groupements oxygénés par réaction chimique, et sa classification repose sur la force acido-basique des fonctions acides de surfaces.

PURI (1973) et PAPIRER et AL (1975) classent les fonctions acides de surfaces en deux groupes :

Figure. II.5

-les fonctions libérant du CO

-les fonctions libérant du CO_2



Les fonction carbonyles Les fonction phénols les fonctions carbonyles

Figure II.5 : Représentation des groupements fonctionnels acides d'après PURI(1973) et PAPIRER et AL (1975).

Les groupements oxygènes de surface seront représentables d'une adsorption spécifique de nature hydrophile et constitueront l'origine des propriétés d'échange ionique et électrocinétique de la surface de charbon actif.

Les deux types de classifications de BOEHM et de PURI sont liés comme le montre **le tableau II.1 :**

Tableau II.1 : comparaison des classifications de BOEHM (1964) et PURI (1975)

classification	BOEHM	PURI
Groupe 1 Groupe 2	Fonction carboxylique forte Fonction lactone	Fonction CO_2
Groupe 3 Groupe 4	Fonction phénol Fonction carboxyle	Fonction CO_2

II.5.3. Classification et fabrication des charbons actifs :

- **Suivant le mode d'activation :**

Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique :

• **L'activation physique :** consiste en une oxydation à haute température (750-1000°C) du carbonisat par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, dans ce procédé sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procède est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

• **L'activation chimique :** est un procédé alternatif qui met en jeu un agent Chimique tel que H3PO4 favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus. La pyrolyse et l'activation sont concentrées en une seule étape. 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 **[54].**

II.5.4. Forme physique du charbon actif :

Après l'étape de fabrication et d'activation des charbons actifs permet de séparer les grains en fonction de leurs tailles. Le charbon actif est disponible sous différentes formes :

- **En poudre(CAP) :**

Les charbons actifs en poudre (CAP) se présente sous forme de particules de démentions comprises entre 10et 50µm. Il est particulièrement efficace pour améliorer les qualité

organoleptique d'une eau on éliminent les matières organiques responsables des gout, d'odore et de colure et permet notamment de traité des pollution accidentelles. Il est utilises en général en combinaisons avec les traitements de clarification par injection de barbotine (mélange eau-charbon en suspension aqueuse peu concentrée). Introduit en continu dans l'eau avec les réactif de floculation, il se trouve inséré dans les flocs et est ensuit extrait de l'eau avec eux. **[55]**



Figure II.6: charbon actif en poudre **[56]**

- **En grain(CAG) :**

La forme granulaire du charbon actif (CAG) est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau. Depuis quelques années, les fibres de charbon suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures.

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. Dans le cas de ces molécules, seuls les phénomènes physico-chimiques d'adsorption sont mis en jeu. L'efficacité d'un charbon dépend de sa nature, des caractéristiques du micropolluant (taille, solubilité) et des conditions hydrauliques de filtration. Il existe des compétitions inter polluants, comme par exemple entre les pesticides et le COT. La capacité d'adsorption pour un pesticide peut chuter d'un facteur 40 en cas d'eau à forte concentration en COT. Le phénomène de fixation étant réversible, la désorption des solutés adsorbés a lieu en cas de baisse de la concentration en micropolluants, ou d'augmentation en COT de l'eau à traiter. En pratique, on admet une fuite maximale de l'ordre de 0.1 $\mu g.L^{-1}$ en pesticide. **[50]**



Figure II.7: charbon actif en grain **[57]**

❖ **Extrudé :**

Il est fabriqué différemment des charbons actifs en grain ou en poudre C'est-à-dire que la matière première carbonée est finement broyée puis soumise à une oxydation partielle sous air. Un liant est ajouté à cette poudre afin d'obtenir une pate qui par un dispositif d'extrusion produit des extrudés cylindriques de diamètre et longueur déterminés (0.8 à 5 mm de diamètre jusqu'à 10 mm de Longueur). **[58]**

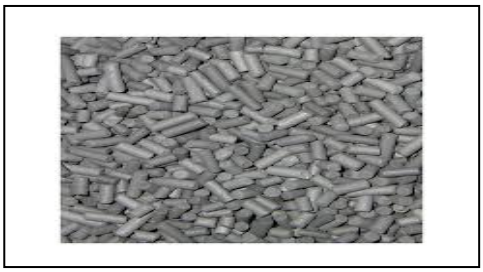


Figure II.8: charbon actif extrudé **[59]**

II.5.5. Les caractéristiques physiques :

Les caractéristiques physiques du grain de charbon actif permettent de déterminer les conditions d'utilisation du charbon actif :

❖ **La Granulométrie :**

Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide.

❖ **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 d'évaluer la formation de poussières fines nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit) et indique sil' intégrité physique du CAP est maintenue lors d'un rétro lavage. Il dépend de la matière première et du niveau d'activation.

❖ **Le Taux de cendre :**

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, et inutilisable présente dans le charbon actif. Ces cendres sont généralement constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendre est faible, meilleur est le charbon actif. Si le charbon actif est régénéré, ce taux augmente.

❖ **Les Fonction de surface :**

Les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes et semblent même prévaloir sur les caractéristiques de sa porosité dans le cas de l'adsorption de composés organique en phase aqueuse. La chimie de surface du charbon résulte de l'existante d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore. Ces hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels (fonction pendantes), tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des cristallites de charbon. Leur teneur dépend de l'origine du charbon et de sa méthode d'activation et détermine l'acidité ou la basicité du matériau. **[60]**

❖ **Le pH de l'eau :**

Le pH de l'eau peut influencer l'adsorption de certains composés. Par exemple, un composé acide sera mieux adsorbé à un pH bas.

❖ **La température :**

Comme l'adsorption est un phénomène exothermique, lorsque la température augmente l'adsorption diminue.

II.5.6 Les propriétés physique :

Un charbon actif est un matériau poreux, c'est-à-dire qu'il possède des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsable dune augmentation de l'aire spécifique.

Un pore est par définition une cavité plus profonde que large qui existe dans un grain de matière. L'étendue de l'interface existant entre un solide poreux et une phase fluide doit tenir compte de l'aire latérale de tous les pores appelée surface interne par opposition à la surface externe qui est l'enveloppe des particules. La somme de la surface externe et de la surface interne est surface totale.

Plusieurs paramètres permettent de caractériser un charbon actif :

- **La surface spécifique :**

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse (m^2/g). Pour un charbon actif, elle est comprise entre 500 et 1500(m2/g). Cette surface est essentiellement crée par les micro- et mésopores. Plus la surface est grande plus la quantité de matière adsorbée est importante. Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, d'ou l'appellation surface BET **[61]**.qui ont évalué deux charbons en grain, la surface spécifique (BET) ne serait pas un bon indicateur de l'efficacité d'adsorption de micropolluants. En effet la surface BET ne spécifie pas la répartition de la taille des pores qui est un critère important pour l'adsorption de molécules de tailles différentes.

- **La surface externe :**

Elle comprend les macro-mésopores et feuillets aromatiques. Il est donc intéressant de comparer la valeur de la surface spécifique BET à celle de l'aire externe. En effet, une adsorption multicouche peut se produire sur la surface externe du matériau poreux. En général, la surface externe varie entre 10 et 200(m^2/g) pour un charbon actif.

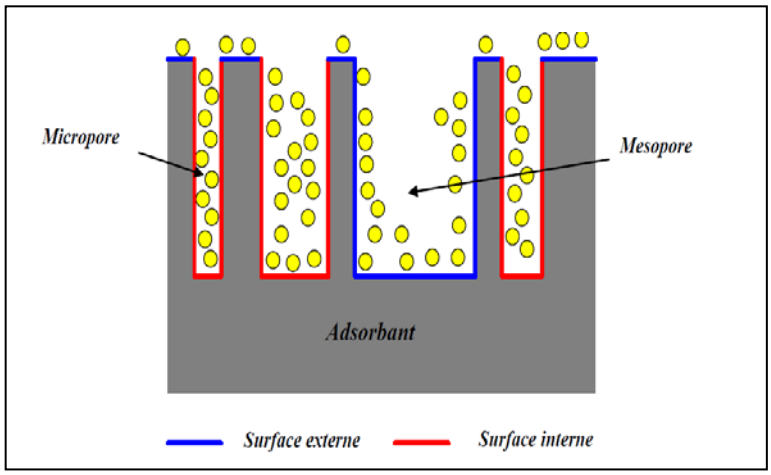


Figure II.9: Représentation de la surface interne et externe d'un charbon actif. **[62]**

- **Le volume poreux et la taille des pores :**

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. **[63]**

Un pore ouvert débouche à la surface du grain et est donc accessible au fluide. Ce volume poreux est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte .il est habituellement exprimé en centimètre cube par gramme d'adsorbant.

- **propriétés superficielles**

Les procédés de fabrication créent à la surface du charbon des groupements fonctionnels. On distingue des fonction acides telles que R-COOH et R-OH où R est un noyau aromatique de type benzénique. La nature des groupements basiques est peu connue.

Ces groupements fonctionnels de surface définissent le caractère hydrophile et le potentiel électrocinétique du charbons actif. Ils permettent la fixation des molécules polaires. **[50]**

II.6.Régénération :

Différentes procédés sont mises en œuvre pour la régénération des charbons actifs :

II.6.1.La Régénération thermique :

La régénération thermique est une désorption accélérée par un traitement thermique à haute température (700 à 1 000°C) en présence de gaz inertes ou oxydants (vapeur d'eau ou CO2) **[64, 65,66].**

Le principe repose sur le transfert des polluants en phase gazeuse. C'est le procédé industriel le Plus largement utilisé. Les unités de régénération ne sont souvent pas sur le site d'utilisation des carbones activés, car les températures élevées nécessitent des équipements spéciaux (four à soles étagées ou four rotatif). Il faut donc assurer le transport des charbons actifs.

Deux étapes sont généralement utilisées dans la régénération thermique **[68]**

- La première est une pyrolyse réalisée avec une atmosphère inerte.
- La seconde est une étape oxydante avec une atmosphère contenant un oxydant pour effectuer une gazéification contrôlée.

Les polluants sont transférés en phase gazeuse mais pas systématiquement dégradés. Les conditions opératoires sont similaires à celles de la production des charbons actifs avec l'activation par voie

physique. Cette étape dégrade également l'adsorbant. Il en résulte une fragilité dans la structure des carbones. La perte de masse à chaque cycle est estimée entre 10% et 15% qu'il faut remplacer par de nouveaux charbons actifs. **[65, 66,67]**

L'objectif est de restaurer au maximum le réseau poreux et d'altérer le moins possible les propriétés physico-chimiques de surface des carbones activés. Les procédés thermiques sont présentés selon la composition des gaz : avec ou sans agent oxydant.

II.6.2.La Régénération chimique :

La régénération chimique emploie un vaste panel de réactifs. Après la régénération thermique, C'est la méthode la plus courante. Elle a été mise en place pour réduire les coûts énergétiques et améliorer le rendement de la méthode thermique. **[69,70]**

II.6.3.La Régénération biologique :

Des phénomènes de dégradation biologique régénérant l'adsorbant ont été observés dans des lits de charbon actif.

C'est en particulier le cas quand le charbon actif adsorbant est utilisé comme réacteurs physico-biologique. **[65]**

II.7.Conclusion :

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources à débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles au fluctuant.

L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences règlementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail. **[71]**

Dans ce chapitre, l'importance de certains adsorbants dans le traitement des effluents rencontrés en pratique est mentionnée, aussi, quelques caractéristiques et méthodes de régénération, dont quelques uns sont en relation avec notre travail, sont données. Les adsorbants sont directement liés aux effluents, objets de traitement qui entre dans le cadre de la résolution de nombreux problèmes de pollution. Ces effluents sont traités dans le chapitre suivant.

Chapitre III:

TYPE DE REJETS INDUSTRIELS

III.1.introduction:

Les effluents industriels « Ce sont des rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en vue de fabriquer des produits industriels ou des biens de consommation. Ces eaux sont extrêmement hétérogènes. Leur quantité et leur qualité varient en fonction du procédé mis en œuvre, du domaine industriel.

Elles présentent souvent un large spectre de polluants chimiques : composés à l'état solide ou dissous, matières organiques et minérales, métaux, hydrocarbures, solvants, polymères, huiles, graisses, sels, …à divers niveaux de toxicité. Cette grande diversité requiert une approche spécifique pour chaque type d'effluents. C'est du travail sur mesure ! Nous devons être capables de fournir pour chaque type d'effluent le procédé remplissant les critères de performance et de fiabilité qui permettent de répondre aux exigences réglementaires de rejet et de sécurité, aux contraintes économiques, et parfois également aux contraintes plus spécifiques de l'industriel, telles que la place disponible. Traiter une eau de production sur une plate-forme pétrolière en mer du Nord ne se pose pas dans les mêmes termes que pour une raffinerie qui dispose de plusieurs hectares de terrain! Il nous faut ajuster les solutions à chaque problématique. Les travaux de recherche sont donc menés selon deux axes principaux : comment mieux caractériser les effluents et comment mieux les traiter ensuite ». **[72]**

III.2.définitions de la pollution :

La pollution est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et le résultat de son action. cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produits, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qu'est centre de cette responsabilité, il y a des causes naturelles (les volcans, les orage, les tremblements de terre, etc.). Plusieurs ont été proposées pour le terme "pollution", parmi lesquelles**:[73]**

- **Définition de Larousse:**

La pollution est une dégradation d'un milieu par des substances chimiques et des déchets industriels.

- **Selon la loi n°10-95 sur l'eau (Loi marocaine):**

Une eau polluée est une eau qui a subi, du fait de l'activité humaine, directement ou indirectement ou sous l'action d'un effet biologique ou géologique, une modification de son état ou de sa composition qui a pour conséquence de la rende impropre a l'utilisation à laquelle elle est destinée (Bulletin Officiel n°4325 du 24 Rabii II 1416/20 septembre 1995).**[73]**

III.3.les défirent types d'effluent :

Toutes les activités humaines, qu'elles soient domestiques, industrielles, artisanales, agricoles... produisent des eaux usées. On distingue trois grandes catégories d'eaux usées : les eaux domestiques, les eaux industrielles, les eaux pluviales et de ruissellement.

Les cours d'eau ont une capacité naturelle d'épuration. Mais cette capacité a pour effet de consommer l'oxygène de la rivière et n'est pas sans conséquences sur la flore et la faune aquatiques.

Lorsque l'importance du rejet excède la capacité d'autoépuration de la rivière, la détérioration de l'environnement peut être durable. Les zones privées d'oxygène par la pollution entraînent la mort de la faune et de la flore ou créent des barrières infranchissables empêchant notamment la migration des poissons. La présence excessive de phosphates favorise le phénomène d'eutrophisation, c'est-à-dire la prolifération d'algues qui nuisent à la faune aquatique, peuvent rendre la baignade dangereuse et perturbent la production d'eau potable**. [74]**

III.3.1.Les eaux usées domestiques:



Figure III.1: L’utilisation domestique de l'eau

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont essentiellement porteuses de pollution organique. Elles se répartissent en eaux ménagères, qui ont pour origine les salles de bains et les cuisines, et sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques... et en eaux-vannes qui sont les rejets des toilettes, chargés de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux**. [74]**

La pollution journalière produite par une personne utilisant 150 à 200 litres d'eau est évaluée à **: [74]**

• 90 grammes de matières organiques ou minérales (en suspension dans l'eau sous forme de particules)
• 57 grammes de matières oxydables
• 15 grammes de matières azotées
• 4 grammes de phosphore (issus des détergents)
• 0,23 gramme de résidus de métaux lourds (plomb, cadmium, arsenic, mercure...)

• 0,05 gramme de composés (fluor, chlore, brome, iode...)
• 1 à 10 milliards de germes par 100 ml.

III.3.2.Les eaux usées industrielles:

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus de matières organiques, azotées ou phosphorées, elles peuvent contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures... Certaines d'entre elles font l'objet d'un prétraitement de la part des industriels avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte. Elles ne sont mêlées aux eaux domestiques que lorsqu'elles ne présentent plus de danger pour les réseaux de collecte et ne perturbent pas le fonctionnement des usines de dépollution**.[74]**

III.3.3.Les eaux pluviales et de ruissellement:



Figure III.2 : Les eaux pluviales et de ruissellement

Elles peuvent constituer une cause de dégradations importantes des cours d'eau, notamment pendant les périodes orageuses. Les eaux de pluie ne sont pas exemptes de pollutions : au contact de l'air, elles se chargent d'impuretés (fumées industrielles, résidus de pesticides...), puis, en ruisselant, des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huiles de vidange, carburants, résidus de pneus, métaux lourds...).**[74]**

Lorsque le système d'assainissement est dit "unitaire", les eaux pluviales sont mêlées aux eaux usées domestiques. En cas de fortes précipitations, les contraintes de préservation des installations de dépollution peuvent imposer un déversement (délestage) de ce "mélange" très pollué dans le milieu naturel. Enfin, dans les zones urbaines, les surfaces construites rendent les sols imperméables et ajoutent le risque d'inondation à celui de la pollution. Les eaux pluviales peuvent être collectées en même temps que les eaux usées domestiques ou bien séparément. On parle alors de réseau unitaire ou séparatif. La France est sillonnée par 93000 kilomètres de tuyaux d'évacuation des eaux pluviales. **[74]**

III.4.type de pulluant:

Selon l'origine de la pollution on distingue quatre catégories : pollution urbaine, domestique, agricole et pollution industrielle**.[73]**

III.4.1.pollution domestique:

Due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, ect.)

III.4.2.pollution urbaine :

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces entrainent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbain sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par de petites entreprises. Le flot déversé est très variable en fonction de l'importance de l'agglomération et de son activité. **[73]**

Le "tout à l'égout" est une expression significative, elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques**. [73]**

III.4.3.Pollution agricole :

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines.

Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates.

III.4.3.1.Utilisation des engrais en agriculture :

La modernisation de l'agriculture et son intensification ont été généralement accompagnées d'une utilisation abusive et non rationnelle des engrais azotés. Par exemple, les zones irriguées marocaines qui ne représentent que 10 à 12 % de la superficie agricole totale reçoivent plus de 50%d'engrais utilisés au Maroc. Il est admis qu'une fertilisation minérale se solde par un accroissement des rendements mais les doses appliquées, généralement supérieures aux besoins réels des cultures, génèrent des excès d'azote qui peuvent entraver la production agricole par plusieurs mécanismes et polluer l'environnement**. [73]**

III.4.3.2.Utilisation des pesticides en agriculture:

Les pesticides sont utilisés en agriculture pour protéger les cultures et les récoltes contre leurs ennemis afin d'augmenter les rendements.

Les pesticides importés, prêts à l'emploi, représentent 87% du marché phytosanitaire au Maroc, alors que ceux produits localement ne représentent que 13% du volume global annuel. Le lessivage de ces produits phytosanitaires utilisés en agriculture entraine la contamination des eaux par des substances toxique (pesticides). On estime que 0.5 à 1% des produits phytosanitaires rejoignent les cours d'eau (Ministère de l'Environnement, 2001). **[73]**

III.5.pollution industrielle:

Les rejets liquides industriels véhiculent une importante pollution organique et toxique.

Il s'agit de différents déchets provenant des industries diverses qui sont principalement installées au niveau du rivage à la fois pour se débarrasser des déchet directement et pour faire refroidir leurs machines (Industrie alimentaire, Industrie agricole, Tannerie et textile, Papeterie, Industrie chimique, Industrie pétrochimie) **. [73]**

III.6.la pollution des eaux et leurs conséquences:

III.6.1.La pollution organique:

Les rejets contenant des substances organiques sont à l'origine d'une consommation de l'oxygène présent dans le milieu récepteur et peuvent, s'ils sont trop abondants, entraîner la mortalité des poissons par asphyxie. La pollution organique présente également un impact sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. **[75]**

III.6.2.La pollution par les matières en suspension:

Par leur effet obscurcissant, les matières en suspension présentes dans les eaux diminuent la photosynthèse qui contribue à l'aération de l'eau. Les organismes vivants peuvent alors manquer
d'oxygène. Par ailleurs, les matières en suspension donnent aux rivières un aspect sale et trouble et peuvent gêner les poissons ou entraîner leur mortalité par bouchage des branchies.

Enfin, elles sont à l'origine d'envasements posant ainsi un problème d'entretien des cours d'eau et le colmatage des frayères perturbe la reproduction des poissons**.[75]**

III.6.3.La pollution toxique:

Certaines substances présentes dans les rejets industriels peuvent, même à dose infinitésimale, être dangereuses pour le milieu aquatique et pour l'homme (en cas de baignade ou d'ingestion). Les pollutions toxiques peuvent être classées en deux groupes suivant leur origine : les produits d'origine minérale, tels que les métaux ou métalloïdes (mercure, cadmium, plomb, arsenic…) ; les produits d'origine organique (produits de synthèse, dérivés nitrés…). **[75]**

III.6.4.La pollution azotée et phosphorée:

Une augmentation de la pollution azotée entraîne, d'une manière générale, une croissance excessive des algues et plantes dans le milieu récepteur et une consommation supplémentaire de l'oxygène dissous, d'où une dégradation du milieu aquatique (phénomène d'eutrophisation). Elle a également un impact sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Elle provient presque exclusivement en Bretagne du secteur agricole (les rejets industriels représentant 1% des nitrates).

Le phosphore est lui aussi l'un des facteurs de la prolifération d'algues. **[75]**

III.6.5.La pollution microbiologique:

Elle correspond à la présence dans l'eau de germes pathogènes pour l'homme ou pour la faune aquatique. Elle provient en général de rejets directs d'effluents contaminés non traités: eaux usées domestiques, ou déjections animales (lisier par exemple). Pour les zones les plus sensibles (notamment zones de ramassage de coquillages), un traitement spécifique des effluents est nécessaire.

Ces différentes pollutions peuvent être liées : une pollution azotée ou phosphorée entraîne une pollution organique par eutrophisation, ce qui génère des particules organiques et peut être toxique.**[75]**

III.7.Traitement des eaux usées :

- **Les méthodes de traitements**

Les méthodes de traitement des eaux usées sont diverses et peuvent être classées en trois catégories : les traitements primaires, secondaires et tertiaires. On peut également tenter une classification physique et biologique qui revient grossièrement à distinguer d'un côté les traitements primaires et de l'autre les traitements secondaires et tertiaires.

III.7.1. Traitements physico-chimiques : traitements primaires

Nous traiterons ici à la fois des prétraitements et des traitements primaires au sens strict.

Les prétraitements sont une phase d'épuration grossière. On élimine tous les éléments solides volumineux et grossiers (sables, corps gras) qui pourraient d'ailleurs endommager les installations par la suite. Notons qu'on retire alors environ 35% des éléments polluants. **[76]**

Tout d'abord on réalise le dégrillage : on fait passer l'eau à travers des grilles plus ou moins grossières pour récupérer tous les éléments solides plus gros que les espacements des grilles.

L'eau qui est issue de ce premier traitement subit ensuite le dessablage et le déshuilage-dégraissage. La vitesse d'écoulement de l'eau est ralentie, des particules de taille alors plus petite vont sédimenter (boues primaires) et les graisses, moins denses vont remonter à la surface. On va alors retirer les sables par pompage et prélever l'écume.

Le traitement primaire au sens strict est un traitement physico-chimique. Il est possible d'ajouter dans l'eau des agents coagulants et floculant. On peut alors récupérer un grand nombre de particules en suspension par décantation ou flottation. (boues physico-chimiques). Cette étape permet d'éliminer 90% des particules et objets en suspension. **[76] ; [77]** Elle est commune à une très grande majorité des stations d'épuration.

Mais il reste alors dans l'eau tout ce qui y est dissous : éléments azotés, phosphatés, composés actifs et des particules fines.

Se rajoutent ensuite les traitements secondaires voire tertiaires.

III.7.2.Traitements biologiques : traitements secondaires

Ces traitements sont biologiques et permettent d'éliminer les polluants dissous. Pour cela on utilise des populations de micro-organismes capables de les consommer. Dans les cas étudiés, le principe général est de favoriser la croissance de communautés de bactéries aérobies, c'est-à-dire qui prélève l'O_2 pour leur métabolisme.

On en distingue différents types :

III.7.2.1.Le lagunage naturel :

Les eaux usées sont stockées dans des plans d'eau peu profonds : les lagunes. L'activité microbienne se fait naturellement : échange avec l'atmosphère, photosynthèse. . . Des aérateurs peuvent être utilisés pour brasser l'air et optimiser l'activité des bactéries. Ces

processus induisent la formation de boues de lagunage au fond des bassins qui sont récupérées. **[77]**

III.7.2.2.Les boues activées :

On force ici le mélange du dioxygène, des eaux usées et des bactéries dans des bassins.

III.7.2.3.Les espèces sont sélectionnées selon ce que l'on souhaite éliminer :

Carbone, azote, phosphore. Les bactéries et leurs déchets du métabolisme forment, dans un bassin appelé clarificateur, des boues (boues secondaires) qui sont ensuite traitées et utilisées pour la fertilisation des sols par exemple. Une partie de ces boues retourne dans les bassins pour éviter une trop grande perte en bactéries. **[76]**

III.7.2.4.Les biofiltres et filtres bactériens :

On peut également faire percoler l'eau à travers un matériau où se développent des bactéries. Cela peut être des galets ou des supports (lits bactériens) ou des argiles cuites, des schistes, des sables. . .(biofiltres). Ces traitements sont utilisés en plus du processus des boues activées, permettant d'éliminer une plus grande diversité de polluants. En effet, on va alors concentrer les bactéries et ainsi localiser leur action, la rendant plus efficace. **[77]**

De nombreuses stations d'épuration cumulent aujourd'hui les traitements primaires et secondaires. Certaines plus rares utilisent des traitements avancés ou tertiaires. En effet, à la fin des traitements secondaires, il reste encore dans l'eau des éléments dissous que les bactéries n'auront pas absorbés (azote, phosphore) et des éléments qu'elles ne sont de toute manière pas aptes à traiter (œstrogènes par exemple).

III.7.3.Nouveaux traitements : traitements tertiaires

Ces traitements sont à la fois physico-chimiques et biologiques. On les réalise après les traitements primaires et secondaires afin d'éliminer des éléments nutritifs résiduels, des polluants organiques résistants, des métaux, des pigments. . . Par exemple, on peut utiliser des traitements biologiques avancés pour éliminer le phosphore par le Déplacement Nutritif Biologique (DNF). On fait passer l'eau par différents réservoirs avec des bactéries et dans des conditions environnementales différentes (différence de concentration en dioxygène par exemple). On récupère ensuite les boues lors d'un nouveau passage dans un clarificateur. **[76]**
Un autre type de traitement que l'on pourrait classer comme tertiaire est le traitement aux UV. On dénature alors des molécules, comme les oestrogènes, sensibles à ces rayons. [**76**]

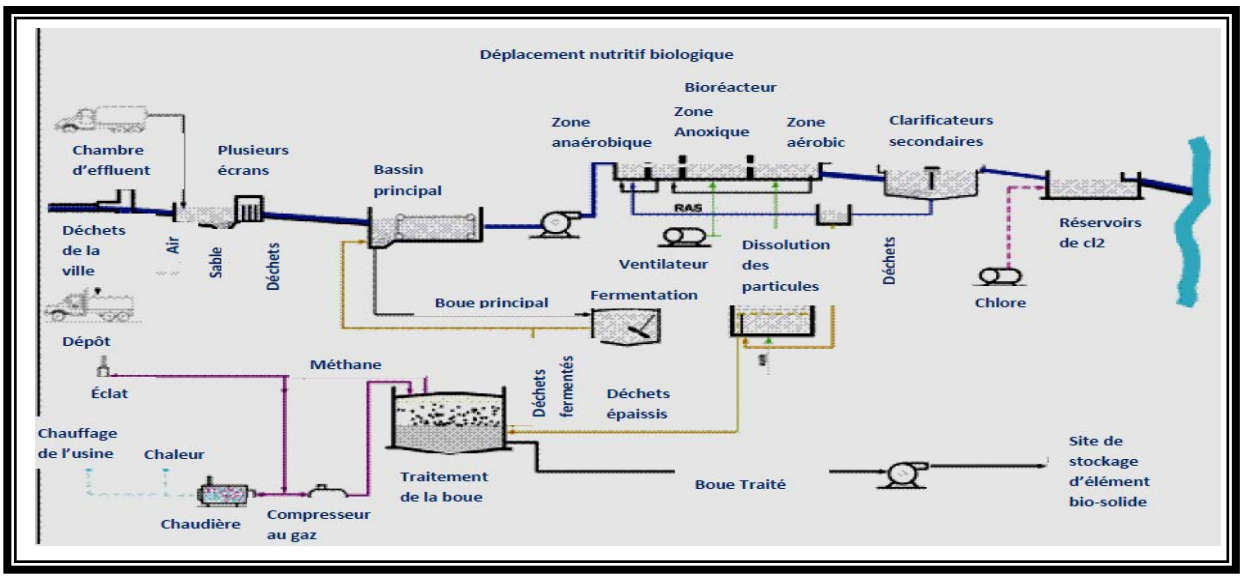


Figure III.3. Exemple des eaux usées de Saskatoon au Canada - Schéma d'une station utilisant les traitements primaires ("plusieurs écrans"), secondaires ("bassin principal") et tertiaires (DNF au niveau du "bioréacteur"). **[76]**

III.8.traitement des effluent industriels :

le respect de la législation, la diminution de la consommation d'eau, la réduction des cout d'élimination et la valorisation des effluents, considérés jusqu'alors comme déchets ultimes, on conduit FAIRTEC à proposer des solutions de traitement des effluents industriels adaptées.

- **Une approche multi-technologies:**

- Conception et réalisation clé-en-main.
- Maitrise des technologies adaptées aux caractéristiques des effluents industriels et aux contraintes réglementaires.

- **Traitement thermique:**

concentration par évaporisation (technologies AGROCHEM)

- Flot tombant.
- Circulation forcée.
- Thermo-compression.
- Compression mécanique.
- Sous vide .

- Sous pression atmosphérique.
- Simple ou multiple effet.

➢ **traitement biologique :**

- Bioréacteur.
- Nitritification.
- Dénitrification.

➢ **Traitement par filtration :**

- Charon actif.
- filtre à sable.
- Ultrafiltration et nanofiltration.
- Osmose inverse

Ces procédés sont complémentaires afin d'atteindre les normes de rejets tolérées.)[**78]**

III.9.Paramètres utilisés pour la caractérisation des effluents industriels:

III.9.1.Les paramètre physiques :

Les caractérisation physiques des eaux résiduaires peuvent altérer le milieu récepteur dans lequel elle se déversent. Ces altération différent selon les paramètres physiques concernés et portent principalement sur le PH , la température, les graisses, les matières décantables et les matières en suspension (MES).**[79]**

III.9.2.Les paramètres chimique :

➢ Les paramètre chimiques sont déterminés dans les eaux résiduaire urbaine ne présent pas tous une égale importance pour leur traitement ultérieur. par ordre d'importance croissante, on peut les classer de la façon suivent :

Les demandes en oxygène, DBO_5 (demande biologique d'oxygène sur cinq jour), DCO(demande chimique en oxygène)

➢ Les nutriments , principalement l'azote et le phosphore facteur d'eutrophisation.

➢ Les autre constituants chimiques (sels, détergents, pesticides, métaux, lourds).[**80]**

III.9.3.les paramètres biologiques:

Les eaux usées évacuent les matières fécales et les urines des populations. elles sont chargées en germe communs habituels de l'homme et en germes pathogènes en provenance de porteurs sains ou de malade.**[80]**

III.10. les effluents testés (quelque caractéristiques):

III.10.1.les pesticides:

III.10.1.1.Définition des pesticides :

Les pesticides sont définis comme des substances dont les propriétés chimiques contribuent à la protection des plantes cultivées et des produits récoltés. Les pesticides sont des formulations contenant une ou plusieurs substances chimiques minérales ou organiques dont un petit nombre est extrait ou dérivé des plantes. Ils sont composés en général de deux types de substances :

- Une ou plusieurs matières actives qui confèrent au produit l'effet désiré.
- Un ou plusieurs additifs qui renforcent l'efficacité, la sécurité du produit et sa facilité d'utilisation**.[81]**

III.10.1.2. Classification

- ✓ **Les herbicides:**

Représentent les pesticides les plus utilisés dans le monde toutes cultures confondues. Ils sont destinés à éliminer les végétaux rentrant en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance.

- ✓ **Les fongicides :**

Permettent quant à eux de combattre la prolifération des maladies des plantes provoquées par des champignons. Les fongicides peuvent agir différemment sur les plantes :

- o Les perturbateurs de la biosynthèse des acides aminés ou des protéines,
- o Les perturbateurs du métabolisme des glucides,
- o Les inhibiteurs respiratoires

- ✓ **Les insecticides:**

Sont utilisés pour la protection des plantes contre les insectes. Ils interviennent en les éliminant ou en empêchant leur reproduction avec des effets neurotoxiques ou régulateurs de croissance**.[81]**

III.10.1.3.Effet des pesticides sur la santé et sur l'environnement

III.10.1.3.1.Effets sur la santé :

L'usage des pesticides a permis des progrès agronomiques, mais il représente également un danger croissant pour la santé des populations. Bien que la connaissance des effets à court terme (toxicité aiguë) soit en progression, les risques à long terme (toxicité chronique) restent difficiles à apprécier**.[81]**

III.10.1.3.2.Effets sur l'environnement

Depuis près de cinquante ans, les pesticides ont été mis en évidence dans tous les milieux : dans les eaux des rivières et des nappes phréatiques, dans l'air, dans les eaux de pluie et dans les sols. Les pesticides peuvent avoir des effets directs sur les écosystèmes des zones d'application. Ainsi, la fertilité des sols peut être ébranlée à travers la diminution voir la disparition de certaines populations comme celles des lombrics**.[81]**

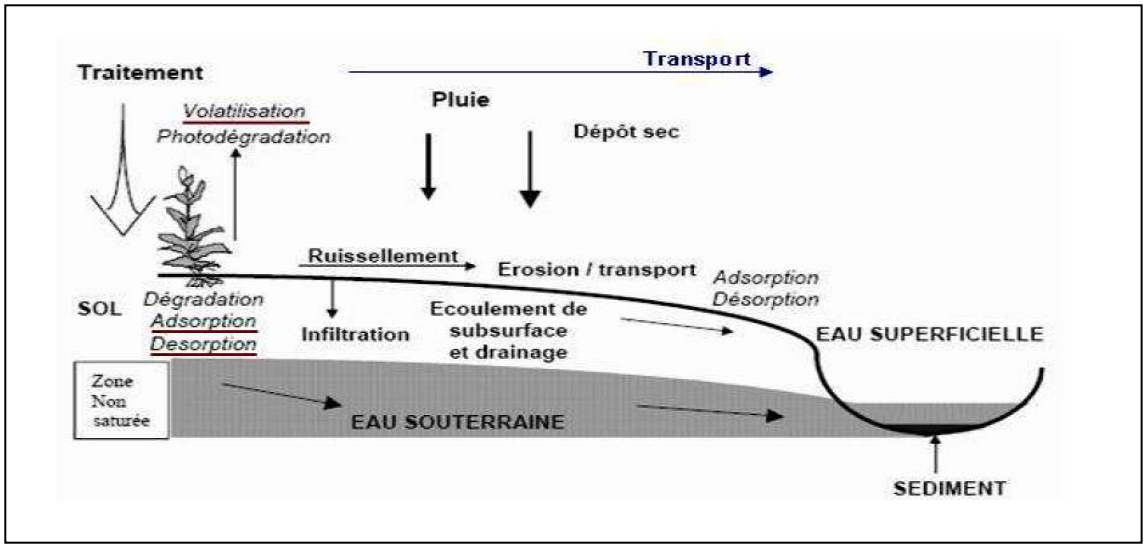


Figure III.4. Mécanismes de transferts et de transformations des pesticides dans les milieux de l'environnement (d'après le schéma conceptuel du CORPEN, INERIS 2005).**[82]**

III.10.2.L'effluent testée choisi :

- ✓ **Acétamipride :**

III.10.2.1.Définition:

L'**acétamipride** est un composé organochloré de formule brute $C_{10}H_{11}ClN_4$. C'est un insecticide inodore de la famille des néonicotinoïdes vendu sous les marques Assail, Pristine, Chipco par Aventis CropSciences et Supreme par Certis Europe . Il est systémique et est destiné à lutter contre les insectes suceurs dans les cultures de végétaux feuillus, d'agrumes, de piridions, dans la vigne, dans la culture de coton, de brassica et de plantes ornementales[1]. C'est également un pesticide clé dans la culture de la cerise en raison de son efficacité contre la larve de la mouche de la cerise..**[83]**

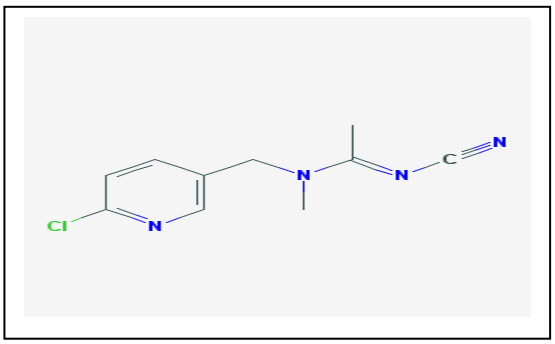


Figure III.5.:structure 2D d'Acétamipride

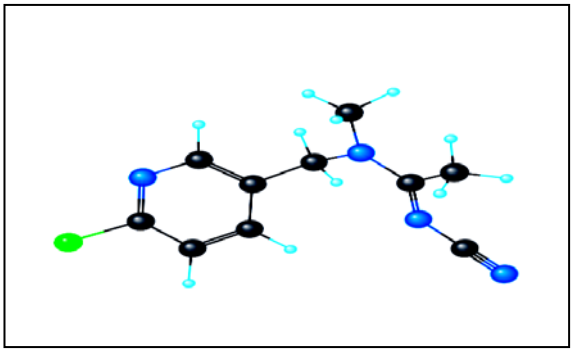


Figure III.6. Structure 3D de Acétamipride :**[84]**

III.10.2.2.Identification:

Nom UICPA :(1E)-N-[(6-chloro-3-pyridyl)méthyl]-N'-cyano-N-méthylacétamidine

N° CAS: 135410-20-7

PubChem: 213021

ChEBI: 39164

Apparence :poudre blanche inodore

III.10.2.3.Propriétés chimiques:

Formule brute $C_{10}H_{11}ClN_4$ [Isomères]

Masse molaire: 222,674 ± 0,012 g/mol C 53,94 %, H 4,98 %, Cl 15,92 %, N 25,16 %,

pKa =0,7 à 25 °C

III.10.2.4.Propriétés physiques

T° fusion : 98,9 °C

Solubilité : 4,25 $g \cdot l^{-1}$ (eau, 25 °C) **[83]**

III.11.Conclusion:

L'étude de quelques effluents rencontrés dans les cas réels a été présentée dans ce chapitre. Une partie de ce chapitre a portée sur les pesticides et notamment les composés en relation avec notre travail : les insecticides. Nous avons présenté quelques données sur " Acétamipride", pesticide utilisé dans notre travail. Le comportement de ce constituant en solutions aqueuses et dans des solutions contenant un adsorbant est traitée dans la partie pratique de ce mémoire.

Chapitre IV:
PARTIE EXPÉRIMENTALE

IV.1.Objectif :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (**adsorbats**) se fixent sur une surface solide (**adsorbant**) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide.

Ce processus est donc basé sur l'interaction de l'adsorbat avec une surface, ce qui peut faire intervenir divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van Der Waals, les interactions dipolaires, ou les liaisons chimiques covalentes ou ioniques.

Ce phénomène a une très grande importance dans de nombreux processus physiques et chimiques : capture de polluants, séparation de gaz, catalyse, etc. Il est aussi la base de nombreuses méthodes de caractérisation des solides comme la mesure des surfaces spécifiques ou l'étude de la porosité **[85]**.

La capture des polluants, ou parfois adsorption, fait donc partie des procédés de traitement des eaux polluées. Dans le cadre de notre travail, on s'est assigné comme objectif une étude de l'adsorption d'un pesticide (l'Acétamipride) sur charbon actif végétal en poudre (CAP) et sur charbon animal : charbon d'OS.
Une étude comparative est faite.
Materials et proudest

IV.2.Produits utilisés :

- **Acetamipride (pesticide) :**

L'**Acétamipride** : est un insecticide inodore de la famille des néonicotinoïdes vendu sous les marques Assail, Pristine, Chipco par Aventis CropSciences et Suprême par Certis Europe. C'est un composé organochloré de formule brute $C_{10}H_{11}ClN_4$.

La structure 2D de l'Acétamipride :

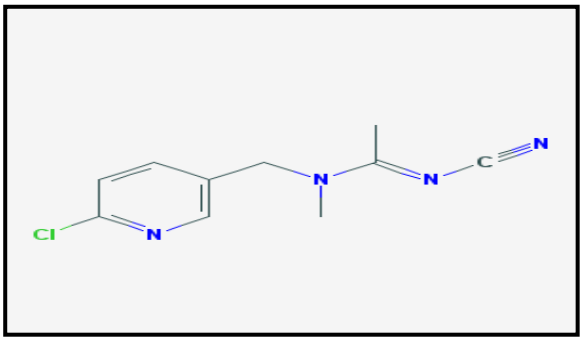


Figure IV.1 : la structure 2D de l'acetamipride [81]

- Formule chimique : $C_{10}H_{11}ClN_4$.
- Masse molaire : 222,674 ± 0,012 g/mol .
- pKa = 0,7 à 25 °C.
- Aspect : poudre de couleur bleu.
- T° fusion : 98,9 °C[1] .
- Solubilité :4,25 $g \cdot l^{-1}$ (eau, 25 °C) .

➢ L'eau distillée :

L'eau distillée utilisée possède les propriétés physico-chimiques suivantes :

- pH : 7.
- Conductivité spécifique : 16.3 µs.
- Viscosité dynamique : 0.892 mPas.

IV.3.Description des matériaux :

IV.3.1.Préparation du charbon animal : charbon d'OS :

- **Les étapes de préparation du charbon à base des résidus d'os de la vache:**

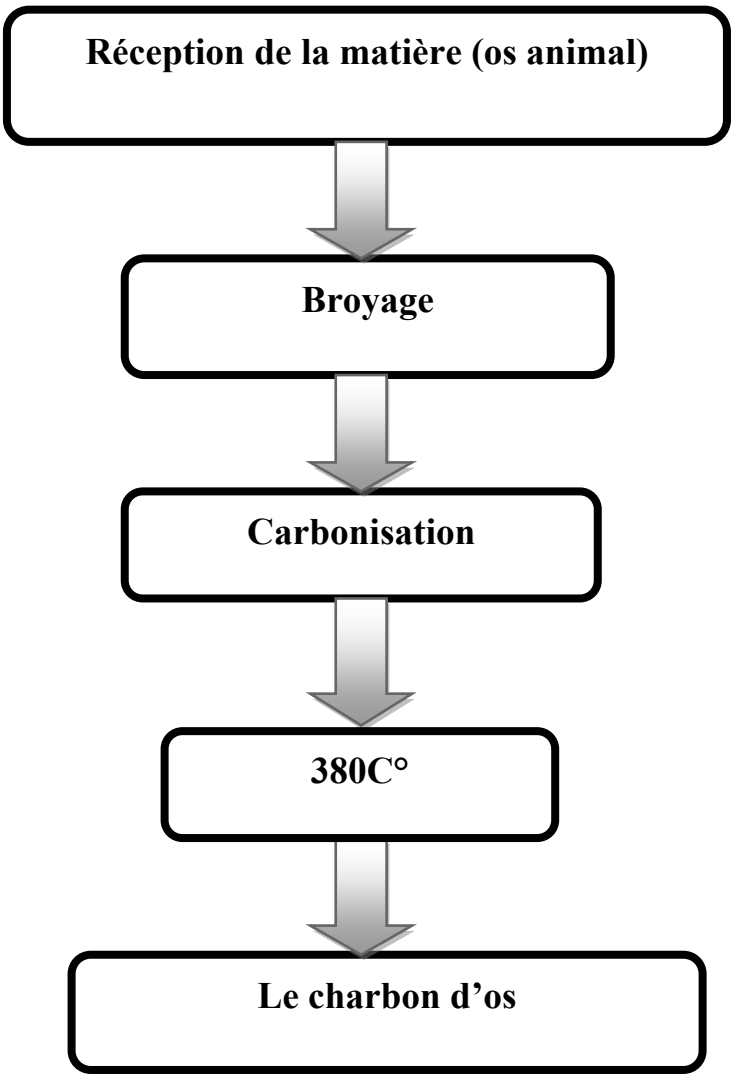


Figure IV.2 : les étapes de préparation charbon animal (d'os).

- **Matériel et Méthode :**

- ✓ La matière primaire d'os animal.
- ✓ un broyeur.
- ✓ des tamis.
- ✓ une balance.
- ✓ four.
- ✓ des creusets.

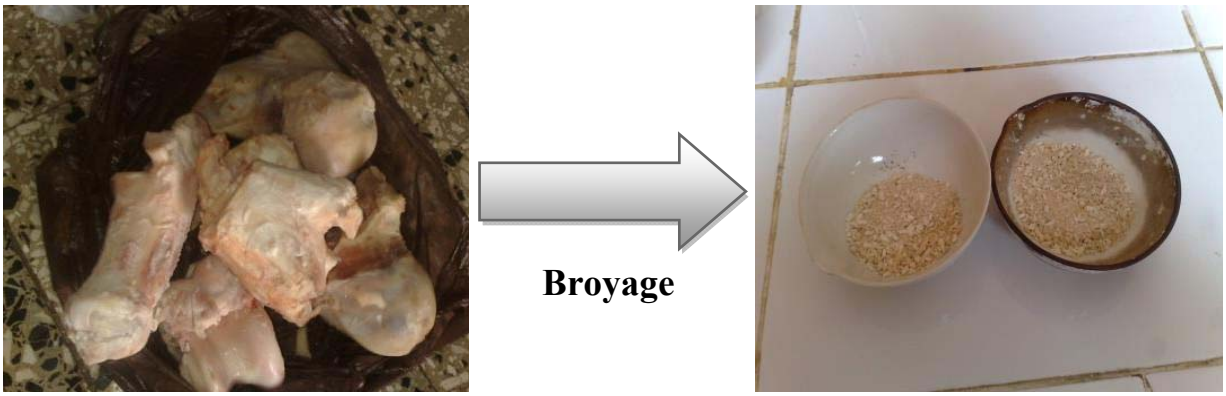


Figure IV.3: broyage de la matière première : OS d'un bovin : la vache.

❖**Mode opératoire :**

1. **Broyage :** Le broyage est effectué à l'aide d'un broyeur.

2. **Carbonisation :** Cette étape s'effectue près le broyage, à températures 380°C et pendant près d'une heure dans un four

3. Tamisage : La poudre d'os sera tamisée à l'aide d'un tamis pour retenir les particules de taille Comprise entre 0.2 et 0.5 mm.

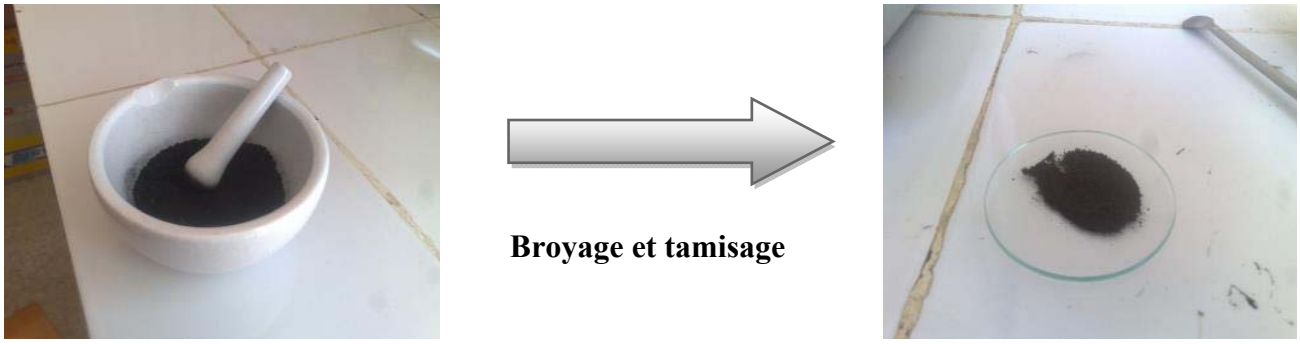


Figure IV.4 : le charbon d'os avant.

Figure IV.5 : charbon d'os après.

IV.4. Les caractéristiques du charbon d'OS :

Pour caractériser le charbon animal utilisé, nous avons procéder à la détermination de quelques paramètres

a- Le spectre infrarouge :

❖ **Matériels :**

- Appareil FTIR
- Charbon d'os

❖ **-Principe**

Exposer l'échantillon à une gamme de rayonnements électromagnétiques de l'IR moyen . Certains d'entre-eux provoquent des modifications de l'état énergétique vibrationnel de la molécule étudiée. Traiter le signal obtenu pour faire apparaître les bandes (ou pics) d'absorption qui correspondent aux radiations absorbées, celles dont l'énergie a été convertie en énergie vibro-rotationnelle. Essayer ensuite sur le spectre d'absorption ainsi obtenu d'identifier des bandes qui caractérisent les modes normaux de vibrations de groupes d'atomes et de groupements fonctionnels remarquables, présents dans la molécule**.[86]**

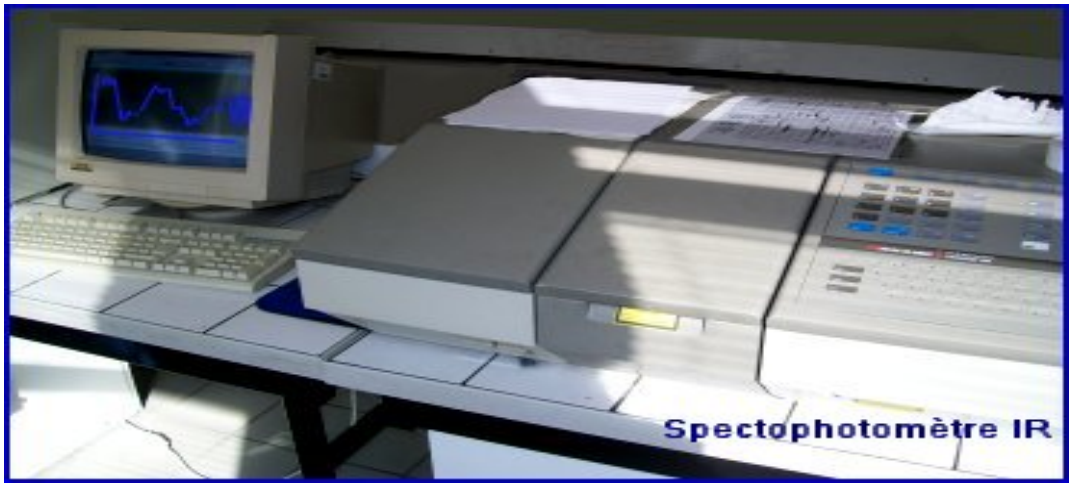


Figure IV.6.Appareil : spectrophotomètre IR à transformée de Fourier (FTIR ou IRTF). [86]

L'étude du spectre infra rouge d'une poudre de charbon animal obtenu a permit de donner quelques informations sur la composition qualitative de cette matière. Ce spectre montre l'existence de pics assez marqués (1019.62 cm^{-1}, 598.36 cm^{-1} et des pics moins marqués (1413.66 cm^{-1}) et 873.10 cm^{-1} .

Le tableau suivant donne des informations concernant les fréquences caractéristiques de quelques groupes et structures. On note la présence, dans le charbon, des groupements OH, des liaisons -C-C et des liaisons = C-H. ce qui prouve que notre matériau adsorbant contient des composés organiques.

Tableau IV.1. Fréquences caractéristiques de groupe et de structure d'après Labo **[87]**

Composé utilisé	Figure	Nombre d'onde obtenu (cm^{-1})	Nombre d'onde (cm^{-1})	Type de vibration	Liaison
Charbon animal	IV.6	1413.66 1019.62 873.10. 598.36 cm^{-1}	1420 1200-600 885-855 670	OH. -C-C de valence = C-H. = C-H	Phénol Alcane Alcène benzène

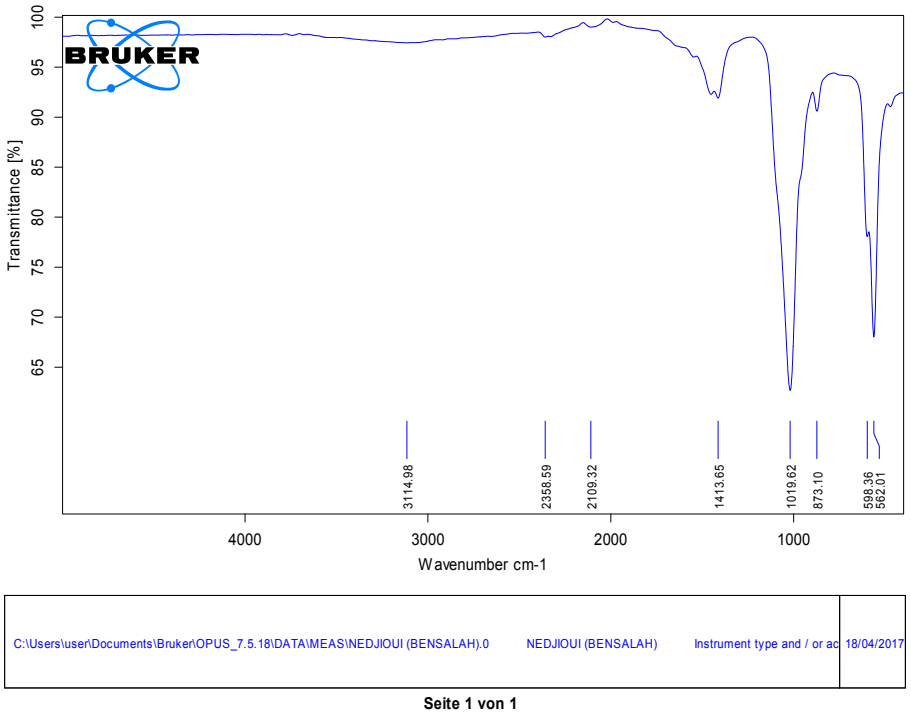
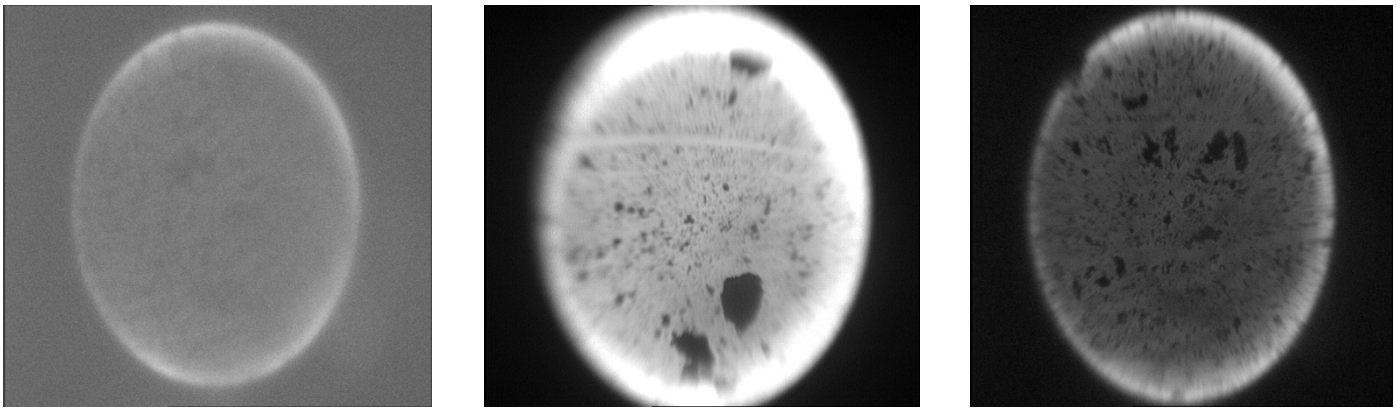


Figure IV.7 : le spectre FTIR du charbon d'os animal.

b- Observations microscopiques :

❖ **Matériels:**

- Microscope optique.
- Charbon d'os.



x 10 **x 40** **x 100**

Figure IV.8 : observation microscopique de charbon d'OS (x10, x40, x100).

L'observation microscopique du charbon pour des grossissements utilisés montre l'existence de surfaces présentant des pores (x40 et x100) semblables à une éponge. La photo correspondant à l'agrandissements (10x) est illisibles et ne permet pas de faire des conclusions.

c- La masse spécifique apparente:

❖ **Matériels :**

- éprouvette graduée .
- Balance.
- Creuset en plastique .
- Charbon d'os.

La méthode consiste à mettre dans une éprouvette préalablement lavée et séchée une quantité de charbon d'OS correspondant à un volume quelconque V.

L'ensemble est pesé après avoir été secoué afin de bien tasser les grains. Connaissant la tare et la masse de l'ensemble, celle de l'échantillon m et en est déduite le volume V est lu sur l'éprouvette graduée.

La masse spécifique apparente est donnée par l'équation :

$$\rho_{app} = \frac{Masse\,de\,l'échantillon\,(m)}{Volume\ occupé\,(v)} \qquad (IV.1)$$

V = 3 ml

m = 1.50 g

$$\rho_{app} = \frac{m}{V} = \frac{1.5}{3} = 0.50 g / ml$$

d- la densité apparente :

La densité d'une substance se note **d** et correspond au rapport de la masse volumique de cette substance par la masse volumique de l'eau pure.

$$d = \frac{La\ masse\ volumique\ d'un\ solide}{La\ masse\ vo\lim ique} \qquad IV.2$$

e- Détermination la densité de charbon d'OS :

❖ **Matériels**

- Balance.
- Creuset en plastique.
- Eprouvette graduée de 25ml.
- Charbon d'os.

Mode opératoire :

On a pesé la masse équivalente à un volume de 10 ml de charbon dans à une Eprouvette de 25 ml puis on a calculé la densité en termes de masse volumique Par la formule

Suivante:

m : la masse de charbon.

v : volume de 10ml de charbon.

f- La masse spécifique réelle :

❖ **Matériels :**

- Pycnomètre.
- méthanol.
- Aoute .
- Balance .
- Creuset en plastique .
- Charbon d'os

Le charbon actif se mouille irrégulièrement et tend facilement à emprisonner l'air.et afin d'éviter l'emprisonnement de l'air dans les pores .la méthode suivante à été utilisée pour la détermination de la masse spécifique réelle de notre charbon.

Le pycnomètre est tarré à vide, il est ensuite pesé, contenant une certaine quantité de charbon, puis taré de nouveau après avoir été rempli de méthanol. Ce dernier à la propriété de ne pas mouiller le charbon actif.

D'autre part le pycnomètre est rempli de méthanol. il est ensuite pesé.

La connaissance de la tare et de la masse volumique de méthanol nous permet d'accéder à la masse de charbon utilisée.

La masse spécifique réelle en est alors déduite.

- m = masse du produit à analyser en (g).
- m_1= masse de méthanol ajouté à l'échantillon m pour de remplir le pycnomètre.
- m_2 = masse de méthanol permettant de remplir le pycnomètre.
- ρ = masse volumique du méthanol.

La masse spécifique réelle est donné par :

$$\rho_{réelle} = \frac{m.\rho}{m_2 - m_1} \qquad (IV.3)$$

m = 2.004 g

m_1 = 41.38 g

m_2 = 42.16 g

ρ = 0.792 g/cm^3

$\rho_{réelle}$ = 2.034 g/cm^3

g- La densité réelle :

❖ **Matériel :**

- Charbon d'os.
- L'eau distillée.

On remplir le vide qui est entre les poreux de charbon avec un volume déterminer d'eau distillée et ont calculé la densité réelle par la formole suivante :

$$La\ dencité\ réelle = \frac{La\ masse\ volumique\ de\ charbon}{La\ masse\ volumique\ d'eau} \qquad (IV.4)$$

h- Volume poreux total :

Il exprime par la relation suivante :

$$V_{pt} = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réelle}} \qquad IV.5$$

$$V_{pt} = \frac{1}{0.50} - \frac{1}{2.034}$$

$$V_{pt} = 1.51\ cm^3 / g$$

i- La porosité :

❖ **Matériels :**

- Eprouvette graduée.
- Charbon d'os .
- Méthanol .

La porosité est définie comme étant le rapport du volume de vide V_v sur le volume total V_t pour la mesure de la porosité, nous avons utilisé une éprouvette graduée remplie de charbon jusqu'à un volume de 3 ml ce qui correspond à une masse M_1. Ensuite, on ajoute du méthanol jusqu'à un volume V_t de 4 ml.

Soit alors la masse M_2 .

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_t} = \frac{M_2 - M_1\ V_{en}}{V_t} \qquad (IV.6)$$

$M_1 = 42.77$ g

$M_2 = 44.46$ g

$V_{en} = 4 - 3 = 1$ ml

$V_t = 4$ ml

$$\varepsilon = \frac{0.69}{4} = 0.17$$

j- Humidité :

❖ **Matériels :**

- Charbon d'os .
- Balance.
- Creuset .
- Etuve.

Le charbon de masse m_0 est mis à l'étuve à 105°C, séché jusqu'à pendant l'obtention d'une masse constante m_1, A sa sortie de l'étuve, l'humidité est donnée par la relation :

$$h = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100 \qquad (IV.7)$$

m_0 = 1.004 g

m_1 = 0.94 g

h = 6.37 %

Les résultats obtenus sont regroupés dans **le tableau (VI.1)**

Tableau VI.2 : Résultats obtenus

Masse spécifique apparente (g/ml)	0.50
La densité apparente	0.55
Masse spécifique réelle (g/cm^3)	2.034
La densité réelle	2.08
Volume poreux total (cm^3/g)	1.51
Porosité	0.17
Humidité	6.37%

IV.5.Détermination des concentrations :

❖ **Matériel:**

- fiole jugée de 250ml.
- Balance
- Charbon d'os .
- Charbon actif industriel .

- Acétamipride $C_{10}H_{11}ClN_4$.
- L'eau distillée.
- Spectrophotomètre ultraviolet-visible.

La détermination des concentrations de nos solutions est réalisée par spectrophotométrie UV /VIS.

Le spectrophotomètre utilisé est du type UV /Vis mini-1240 qui permet d'enregistrer des courbes qui sont des spectres donnant la densité optique en fonction de la variation de la longueur d'onde λ. et en avoir la valeur maximum d'absorbance.

Ce travail est effectué après un travail préliminaire qui consiste à repérer le maximum d'absorption qui correspond à la longueur d'onde λ_{max} .

La deuxième partie du travail consiste à déterminer la courbe d'étalonnage. Cette dernière est obtenue en préparant des solutions de concentrations connues et en mesurant les valeurs des densités optiques (DO). Le tracé de DO= f(C) donne cette courbe. Les concentrations inconnues de solutions Cx sont déduites en lisant la densité optique et par projection de la valeur sur la courbe d'étalonnage, on obtient la concentration correspondante.

IV.6.Principe de fonctionnement :

La spectrophotométrie d'adsorption moléculaire dans le domaine ultraviolet (UV) se situe dans un l'intervalle de 185 à 380 nm environ, et le domaine du visible (vis) dans 200 à 800 nm. C'est une technique courante de contrôle et d'analyse de composés chimiques notamment les substances colorées.



Figure IV.9 : Spectrophotomètre ultraviolet-visible.

IV.7.Notions de base :

Les propriétés d'adsorption optique d'un milieu quelconque sont interprétées sur base de deux lois principales, dites de Lambert-Beer.

IV.7.1.Loi de Lambert :

Pour chaque longueur d'onde (λ), on écrit :

$$T'(\lambda) = \frac{I_{trans}(\lambda)}{I_{inc}(\lambda)} \qquad IV.8$$

Où : T′(λ) : transmission (indépendante de I_{inc})

$I_{inc}(\lambda)$: intensité lumineuse incidente.

$I_{trans}(\lambda)$: intensité lumineuse transmise.

IV.7.2.Loi de Beer :

Pour chaque longueur d'onde (λ) :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda).c.d \qquad IV.9$$

Où

c : concentration (mole/ l)

A(λ) : absorption.

Ɛ(λ) : coefficient d'absorption molaire.

d : l'épaisseur du milieu traversée par la lumière.

La combinaison des deux lois permet d'obtenir la loi de Beer-Lambert.

IV.7.3.Loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \log \frac{I_{inc}(\lambda)}{I_{trans}(\lambda)} = -\log_{10}(T'(\lambda)) = \varepsilon(\lambda).C.d \qquad (IV.10)$$

IV.8.Spectre d'adsorption :

Pour déterminer le spectre d'absorption du pesticide, on considère une solution de concentration de C = 0.1mg/l, on suit l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Le maximum d'adsorption d'Acétamipride est déduit de la courbe correspondante. Le spectre donne une valeur de λ_{max} = 628 nm.

Cette valeur est fixée pour chaque mesure des concentrations inconnues qu'on veut mesurer.

IV.9.Courbe d étalonnage :

La courbe d étalonnage est obtenue en préparant des solutions diluées de concentrations connues à partir d'une solution mère. La valeur de la densité optique (D.O) est lue sur l'appareil, le tracé de la DO =f(c) donne la courbe d'étalonnage.

- **Préparation de solution mère :**
  - Acetamipiride $C_{10}H_{11}ClN_4$ 0.1g
  - Eau distillée H_2O 100ml

Le tableau **IV.2** donne les valeurs de densités optiques obtenues pour la solution à différentes concentrations. La courbe d'étalonnage est représentée par la figure IV.9

Tableaux IV.3 : densité optique des solutions d'Acétamipride à différentes concentrations.

C(g/1000ml)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.1
D.O	0.044	0.076	0.102	0.128	0.170	0.188	0.229	0.260	0.286	0.298

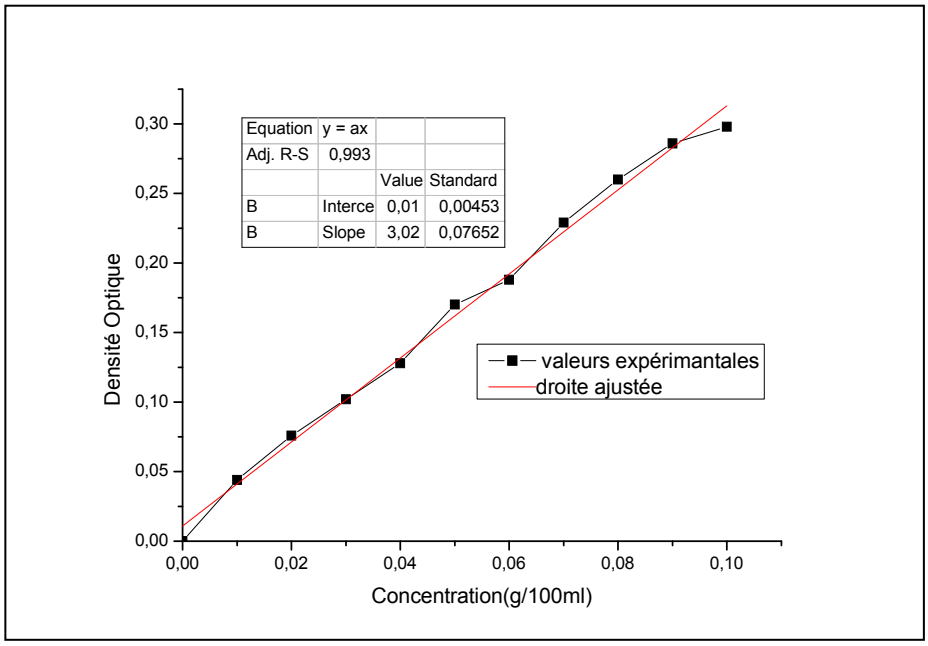


Figure IV.10 : Courbe d'étalonnage :D.O (Acétamipride) = f(Concentration).

La courbe d'étalonnage D.O = F(C), montre une augmentation de la densité optique avec l'augmentation de la concentration conformément à la loi de Beer-Lambert **(Figures IV.9)**. La variation de densité en fonction de concentration est linéaire (la courbe ajustée donne une droite avec un coefficient de corrélation = 0.99)

IV.10.L'adsorption :

IV.10.1.Principe :

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface de l'adsorbant.

VI.10.2.Mode opératoire d'adsorption (organigramme) :

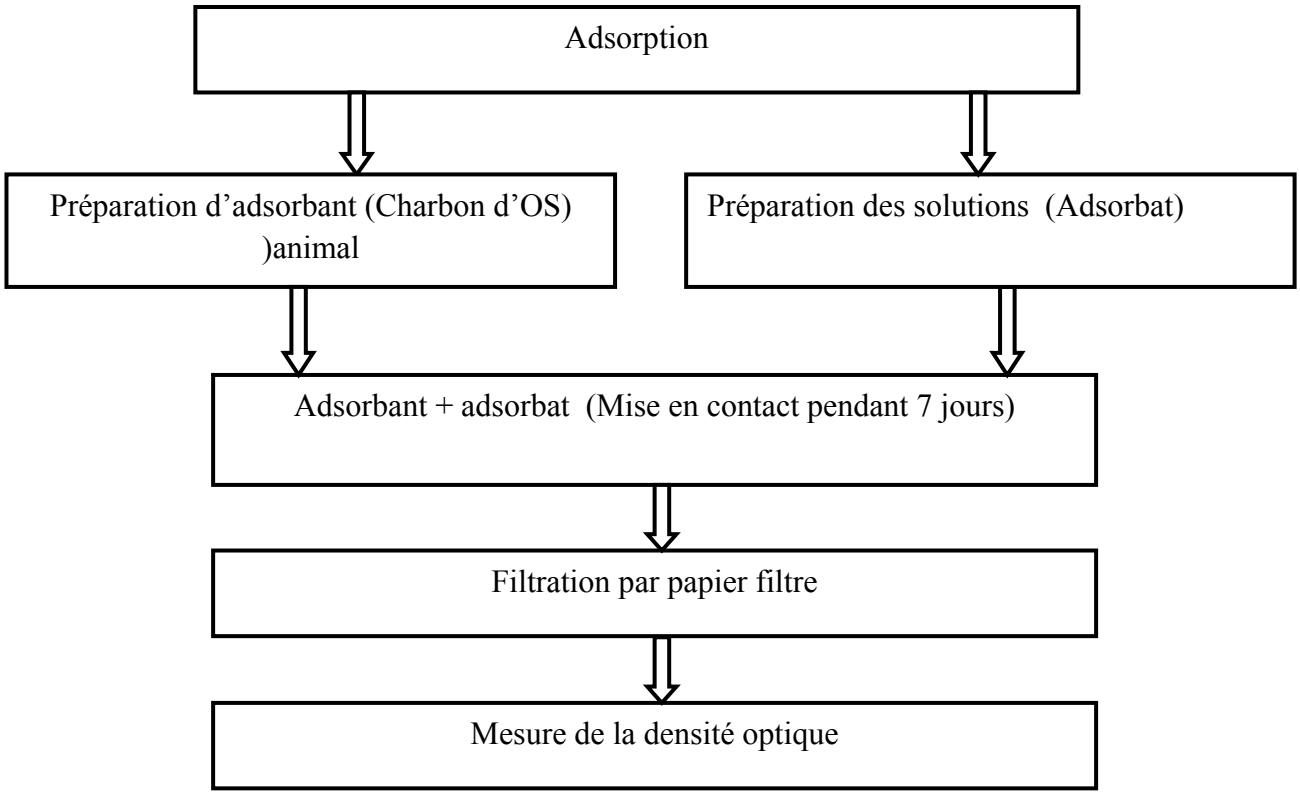


Figure IV.11 : Organigramme du mode opératoire de l'adsorption de charbon d'os animal

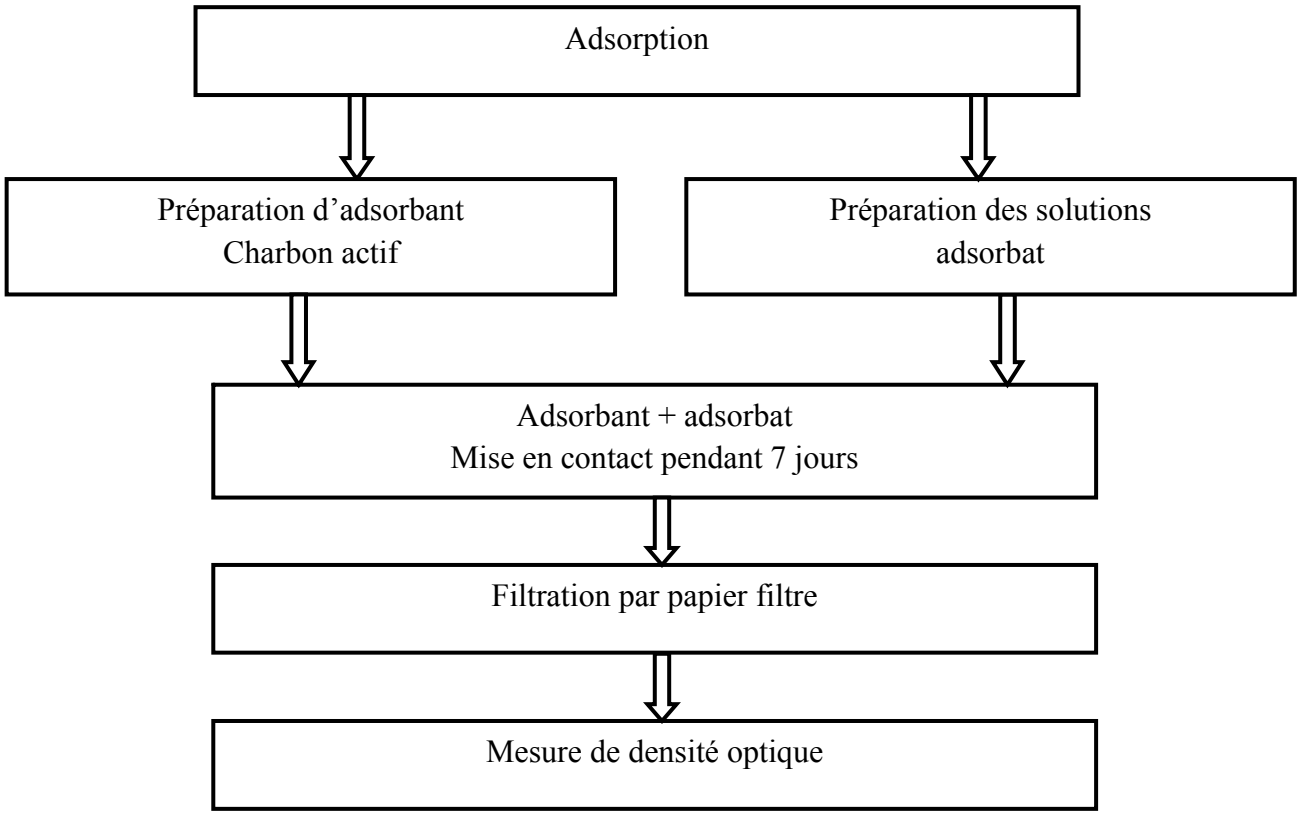


Figure IV.12 : Organigramme du mode opératoire de l'adsorption de charbon actif

IV.11.Cinétique d'adsorption :

Le mélange est laissé en contact, le charbon actif adsorbe une quantité de produit. La variation de concentration dans la solution et suivie en fonction de temps.

Les courbes représentants les cinétiques d'adsorption c=f(t) et les courbes représentant les isothermes d'adsorption (X/m=f(t)), dans les deux cas sont donnés. La quantité adsorbée est donnée par : $X= C_0-C_t .V$. Pour la lecture des courbes, dans tous les cas les courbes des figures de gauche sont appelées courbes "a" et les courbes des figures de droites sont appelées courbes "b" figures IV.12- figures IV.31

IV.11.1 Cas de charbon d'OS animal :

Tableau IV.4 : Résultats expérimentaux

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.039	0.033	0.029	0.010	0.007	0.004	0.001
C_t(g/l)	0.007	0.006	0.003	0.002	0.0015	0.001	0.0005
C_0-C_t(g/l)	0.003	0.004	0.007	0.008	0.0085	0.009	0.0095
X/m	0.6	0.9	1.4	1.6	1.7	1.8	1.9

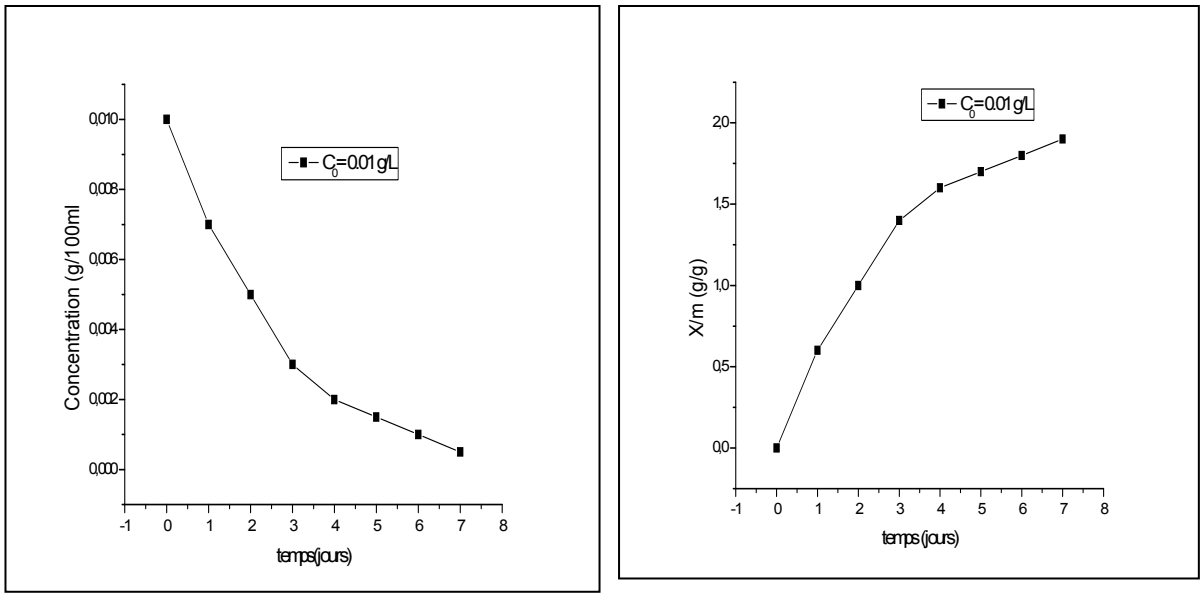


Figure IV.13 a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.01g/l

IV.11.2 Cas de charbon actif :

C = 0.01g/100ml m = 0.5g V = 100ml

Tableau IV.5 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.038	0.036	0.028	0.019	0.013	0.011	0.007
C_t(g/l)	0.0075	0.007	0.005	0.003	0.002	0.0015	0.001
C_0-C_t(g/l)	0.0025	0.003	0.005	0.007	0.008	0.0085	0.009
X/m	0.5	0.6	1	1.4	1.6	1.7	1.8

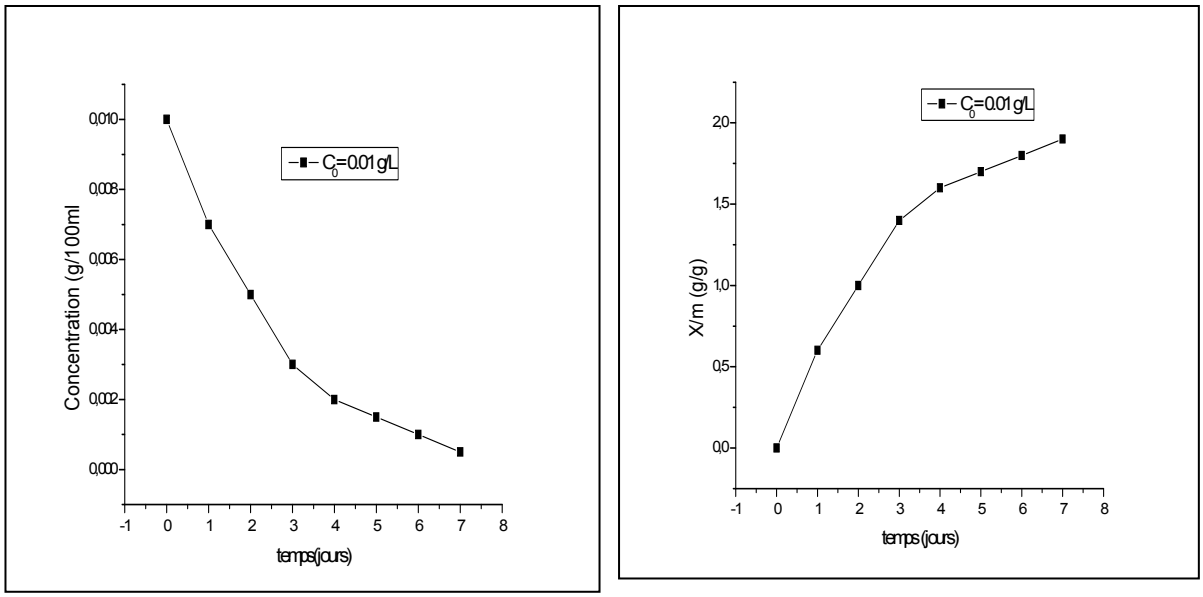


Figure IV.14. a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.01 g/L

IV.13. Interprétation des résultats de l'étude de la cinétique:

L'étude de la première série des courbes de la cinétique d'adsorption C= f (t) temps pour le charbon animal, montre une diminution de la concentration avec le temps. Cette diminution est due à l'adsorption du pesticide (Acétamipride) par le charbon d'OS. On constate que l'équilibre est atteint au bout de sept jours d'adsorption environ pour quelques concentrations.

Dans le cas du charbon actif industriel, on observe un même comportement en comparaison au charbon animal (l'équilibre est obtenu aussi vers sept jours pour l'adsorption).

Les courbes présentent des difficultés de reproductibilité de résultats ce qui rend difficile l'interprétation de ces résultats. La neccecité de faire plusieurs expériences est exigée pour faire une bonne interprétation et de tirer des conclusions.

Une étude comparative de l'adsorption d'Acétamipride par le charbon d'os animal et charbon actif industriel montre que les résultats de l'adsorption peuvent être considérés comme semblables dans un premier temps (le temps d'adsorption d'environ sept jours est commun pour les deux charbons. Dans la littérature **[88]**, le charbon actif en poudre présente une grande surface

spécifique: (surface spécifiques 1500 m^2/g, parmi les meilleurs adsorbants)**,** on considère que notre matériau peut être considéré comme un bon adsorbant .

IV.14. Vérification de quelques équations d'isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption correspondant aux courbes de variation de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant X/m à l'équilibre sont déduites graphiquement à partir des courbes C= f(t) en fonction de temps). Dans le cadre de ce travail, nous allons vérifier quelques isothermes d'adsorption.

IV.14.1 Isotherme de Freundlich :

La courbe de ce type est représentée par la formule empirique suivante :

$$X/m = KC^n \qquad (IV.11)$$

La linéarisation de cette équation donne :

$$Log(X/m) = Log\,K + n\,Log\,C \qquad (IV.12)$$

Le trace Log X/m = f (Log C) donne une droite dont la valeur de n ($n \leq 1$) est égale à la valeur de la pente et Log K est l'ordonnées à l'origine.
Les courbes représentant les isothermes d'adsorption correspondantes sont données par les figures IV. (46 à 49).

a) Cas d'adsorption par charbon d'OS :

Tableau IV.6 : Résultats expérimentaux du charbon d'os

C(g/100ml)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.1
X/m	1.9	3.8	5.78	7.64	9.4	10.6	12.2	13.4	14.2	15
Log(C)	-2	-1.698	-1.522	-1.397	-1.301	-1.221	-1.154	-1.096	-1.045	-1
Log(X/m)	0.278	0.579	0.761	0.883	0.973	1.025	1.086	1.127	1.152	1.176

l'équation obtenue, dans le cas de l'adsorption par charbon animal**,** est la suivante :

$$X / m = 1.896 C^{0.907} \qquad (IV.13)$$

Ou :

n = 0.907

K= 1.896

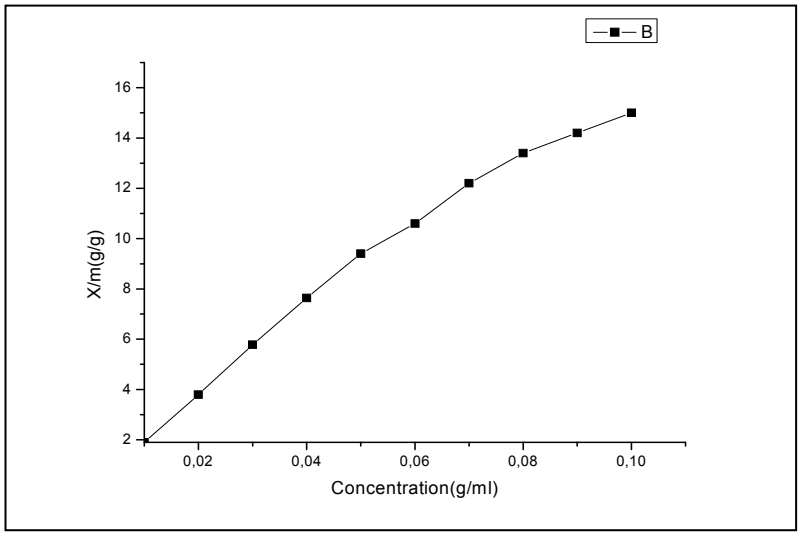


Figure IV.15 : Isotherme d'adsorption X/m = f(C)

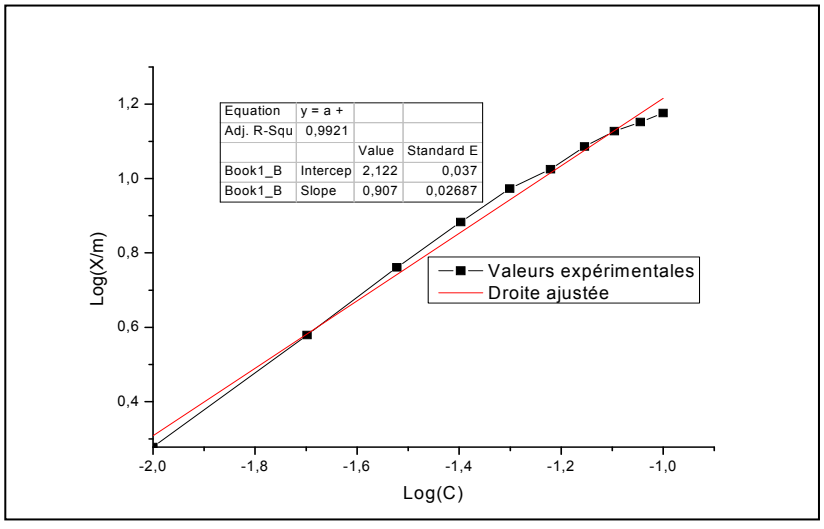


Figure IV.16: Isotherme de Freundlich Log(X/m)=f(Log C)

b) **Cas d'adsorption par le charbon actif industriel :**

Tableau IV.7: Résultats expérimentaux

C(g/100ml)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.1
X/m	1.8	3.56	5.2	7	6.8	10.6	12.4	15	17.4	19.2
Log(C)	-2	-1.698	-1.522	-1.397	-1.301	-1.221	-1.154	-1.096	-1.045	-1
Log(X/m)	0.255	0.551	0.716	0.845	0.832	1.025	1.093	1.176	1.240	1.283

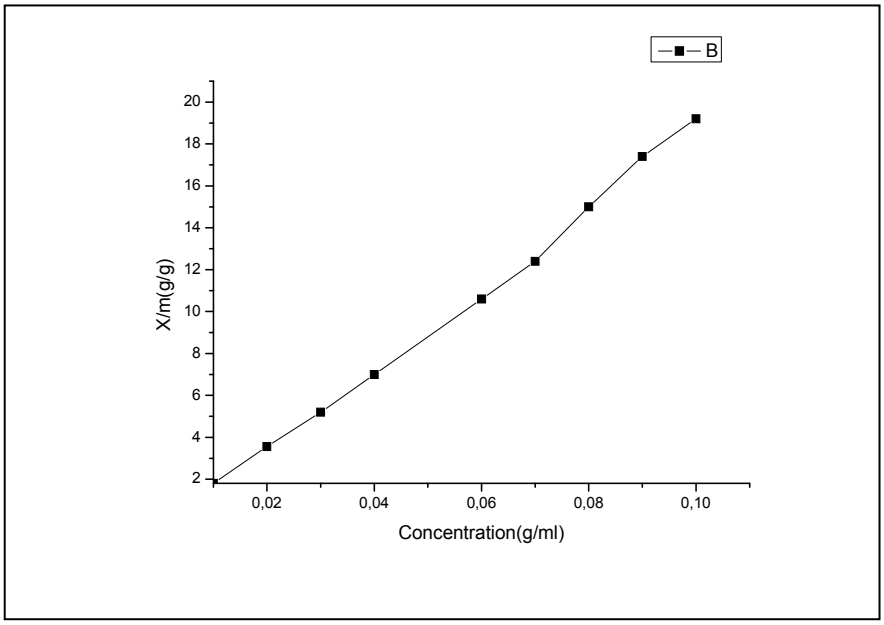


Figure IV.17 : Isotherme d'adsorption X/m = f(C)

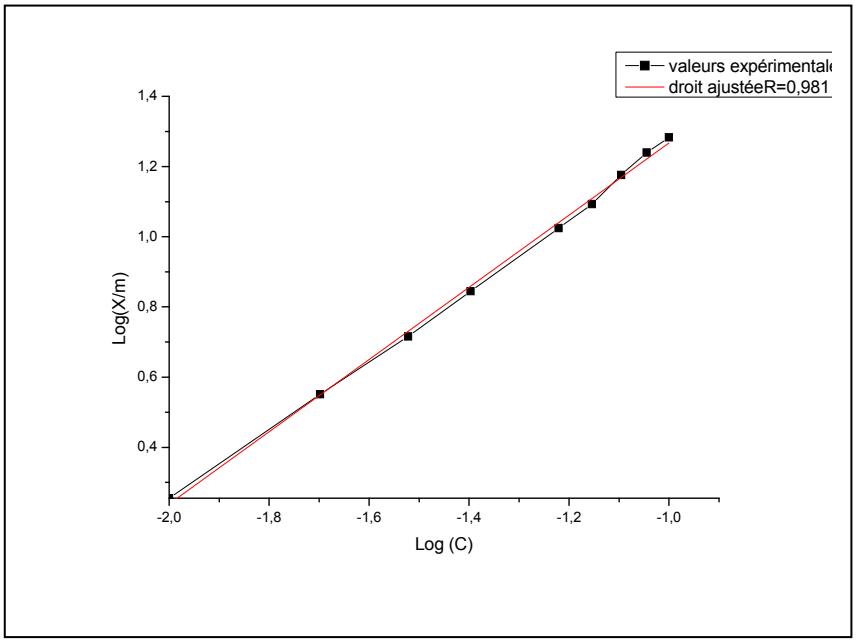


Figure IV.18: Isotherme de Freundlich Log(X/m)=f(Log C)

Dans le cas de l'adsorption par charbon actif industriel : l'équation obtenue est la suivante :

$$X / m = 1.798 C^{0.937} \qquad (IV.14)$$

Ou :

n = 0.937

K = 1.798

Les résultats de figures IV.33 et IV.35 donnent des valeurs de n= 0.907 pour le charbon animal et 0.937 pour le charbon actif industriel (n inférieur à 1) ce qui vérifie l'équation de Freundlich. L'interprétation de ces résultats permet de dire que le matériau proposé donne des résultats similaires au charbon couramment utilisé.

Sachant que le charbon actif industriel présente plusieurs caractéristiques d'un bon adsorbant (surface spécifiques 1500 m^2/g), et comme l'équation de Freundlich est vérifié pour "n" , la constante k est fonction de la température et de la nature e l'adsorbat et l'adsorbant **[88]**, on peut dire aussi que notre adsorbant présente des caractéristiques d'un bon adsorbant.

IV.14.2 Vérification de la loi de WEBER :

Pour vérifier les caractéristiques d'un bon adsorbant, on peut aussi avoir recours à la vérification de la loi de Weber. Cette dernière s'écrit sous la forme :

$$C_0 - C_{t=}\ Aq\sqrt{C_0}\ \sqrt{t} \qquad (IV.15)$$

A : constante carrée.

q : quantité d'adsorbant mis en jeu.

Nous avons tracé les courbes C=F (√t), les résultats sont représentés dans le tableau IV.5. Les courbes correspondantes sont des droites (figures IV. (36 à 37) l'interprétation des résultats montre que la loi de WEBER est vérifiée dans les deux cas.

Les valeurs Aq√C_0 représentent les pentes de droites obtenues.

Un calcul simple est fait pour déduire la valeur de A pour des concentrations bien déterminées.

Tableau IV.8 : Valeurs calculé d'après l'équation de WEBER

	produits	Charbon animal d'Os		Charbon actif industriel	
√t(jours)	C (g/100ml)	Aq √C_0	A	Aq √t	A
1.00	0.01	0.0130	0.26	0.006	0.120
1.41	0.02	0.0021	0.029	0.009	0.127
1.73	0.03	0.0031	0.035	0.0195	0.225
2.00	0.04	0.0071	0.071	0.0152	0.152
2.23	0.05	0.0074	0.066	0.018	0.160
2.44	0.06	0.0196	0.16	0.0295	0.240
2.64	0.07	0.0357	0.269	0.0237	0.179
2.82	0.08	0.0217	0.153	0.025	0.176
3.00	0.09	0.0093	0.062	0.0454	0.302
3.16	0.10	0.0521	0.329	0.03	0.189

Les résultats expérimentaux montrent que dans le cas de l'adsorption par charbon d'os animal on observe augmentation de la pente avec l'augmentation des concentrations (sauf pour les concentration de 0.02 g/ml , 0.08 g/ml et 0.09 g/ml) et une diminution sur les valeurs de A pour les

concentrations (0.05g/ml et 0.09 g/ml) et pour le charbon actif une augmentation aussi de la pente avec les concentration (sauf pour les concentration 0.07 g/ml et 0.1 g/ml) et une diminution sur les valeurs de A pour les concentrations 0.04/ml, 0.07 g/ml, 0.08 g/ml et 0.1 g/ml)

a) Cas d'adsorption par charbon d'os animal :

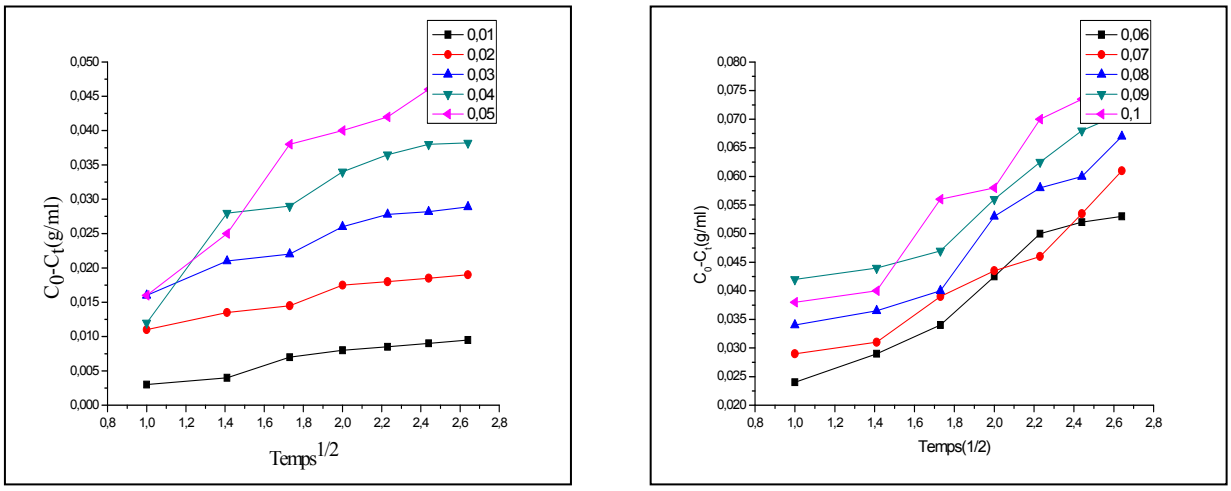


Figure IV.19: Vérification de la loi de WEBER

b) Cas d'adsorption par charbon actif industriel :

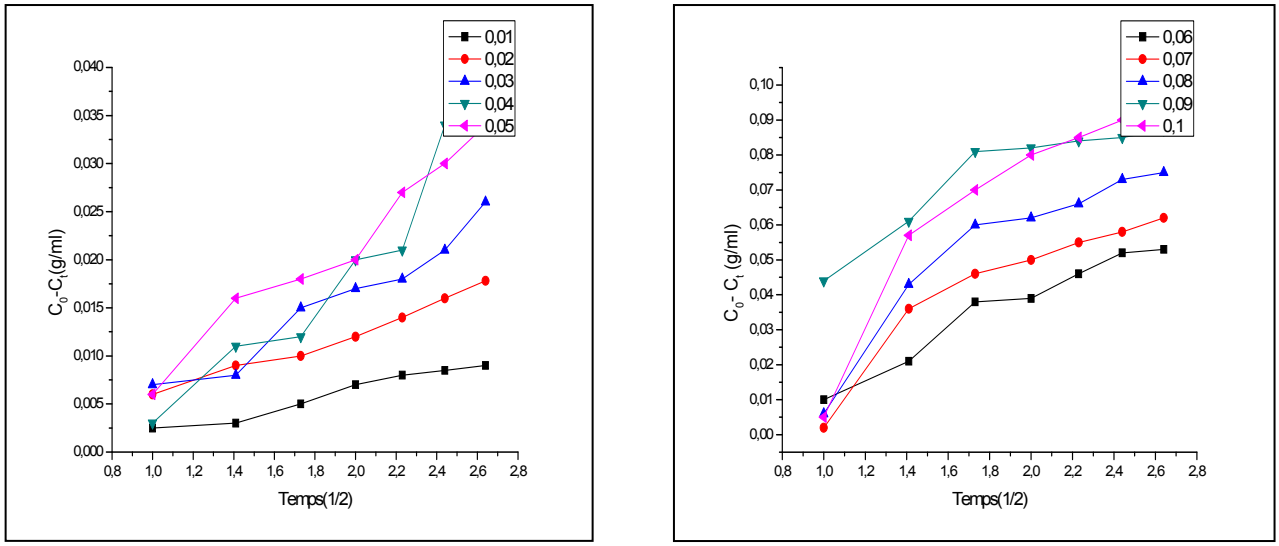


Figure IV.20 : Vérification de la loi de WEBER

IV.15.Conclusion :

L'interprétation des courbes de la variation de la concentration en fonction du temps montre l'existence d'une adsorption de produit testé en fonction du temps.
La diminution de la concentration est due à l'adsorption d'Acétamipride par charbon d'os animal et charbon actif industriel.

L'étude des courbes de l'adsorption C= f(t) et X/m= f(t) dans les deux cas montre que l'adsorption d'Acétamipride par charbon d'os animal et l'adsorption par le charbon industriel, présente de comportements similaires et comme le charbon actif industriel présente les caractéristiques d'un bon adsorbant (grande surface spécifique), on peut dire que notre matériaux est un bon adsorbant.

Les résultats ont montré, par la vérification de quelques lois utilisées en adsorption: (Freundlich et Weber), que notre matériau a présenté de bonnes caractéristiques d'un adsorbant.

La toxicité du polluant présenté dans cette étude peut être peut donc être réduite ou éliminé. Les résultats ont montré qu'on peut obtenir un bon rendement d'élimination. Les courbes C=f(t) et les courbes d'adsorption montrent qu'une grande quantité est adsorbée.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le traitement des effluents industriels représente un coût et peut susciter des problèmes complexes au niveau de l'exploitation, c'est la raison pour laquelle il est important de choisir les méthodes de traitement appropriées donc surtout moins coûteuses.

L'objectif de ce travail est de réduire les effets d'un polluant : un pesticide, utilisé couramment en agriculture pour lutter contre les insectes. C'est un insecticide : l'Acétamipride. Nous avons opté pour l'adsorption se ce polluant sur deux matériaux adsorbants : le charbon d'os animal et le charbon actif industriel. Les résultats obtenus ont été interprétés et quelques lois d'adsorption ont été utilisées et vérifiées.

Dans cette optique nous avons testé l'os animal (os bovin) pour préparer un charbon d'os capable de faire un traitement des eaux contaminé par le phénomène d'adsorption et peut être concurrencer le charbon actif industriel trop utilisé en industrie.

Aussi lors de notre travail, nous avons réalisé une comparaison entre les résultats de ces deux matériaux. L'ensembles des résultats obtenus concernant l'adsorption de l' insecticides (acétamipride) sont encourageants.

- L'adsorption par le charbon d'os animal est donnée des bon résultats qui apparaitre de première essai au cours des 7 jours.
- L'adsorption par le charbon actif industriel donnes les résultats après plusieurs essais.
- L'adsorption atteint un niveau de saturation après un temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption.
- Les courbes donnant les isothermes d'adsorption montrent que ces dernières sont du type Freundlich. Les résultats donnent une valeur de n=0.907 pour le charbon d'os et 0.937 pour l'autre charbon.

Lors de ce travail, nous avons tenté de caractériser au mieux notre matériau et de comprendre les mécanismes d'adsorption. Certains points restent cependant à approfondir, notamment les cinétiques d'adsorption qui doivent être davantage étudiées afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués.

En raison des résultats prometteurs donnés par le charbon d’os animal on souhaitera explorer d’autres vois de recherches dans ce sens et exploiter des résultats pour résoudre des problèmes de l’industrie ou de l’environnement ayant des relations directes avec l’homme.

ANNEXE

ANNEXE.1. :

ADSORPTION :

- **Pour Charbon d'OS animal :**

C = 0.01g/100ml m = 0.5 g V=100ml

Tableau IV.1 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.039	0.033	0.029	0.010	0.007	0.004	0.001
C_t	0.007	0.006	0.003	0.002	0.0015	0.001	0.0005
C_0-C_t	0.003	0.004	0.007	0.008	0.0085	0.009	0.0095
X/M	0.6	0.8	1.4	1.6	1.7	1.8	1.9

C = 0.02g/100ml m = 0.5 g V=100ml

Tableau IV.2 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.047	0.035	0.031	0.015	0.011	0.006	0.004
C_t	0.009	0.0065	0.0055	0.0025	0.002	0.0015	0.001
C_0-C_t	0.011	0.0135	0.0145	0.0175	0.018	0.0185	0.019
X/M	2.2	2.7	2.9	3.5	3.6	3.7	3.8

C = 0.03g/100ml m = 0.5 g V =100ml

Tableau IV.3 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.060	0.047	0.042	0.021	0.016	0.009	0.005
C_t	0.014	0.009	0.008	0.004	0.0022	0.0018	0.0011
C_0-C_t	0.016	0.021	0.022	0.026	0.0278	0.0282	0.0289
X/M	3.2	4.2	4.4	5.2	5.56	5.64	5.78

C = 0.04g/100ml m = 0.5g V =100ml

Tableau IV.4 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.098	0.056	0.052	0.032	0.023	0.010	0.008
C_t	0.028	0.012	0.011	0.006	0.0035	0.002	0.0018
C_0-C_t	0.012	0.028	0.029	0.034	0.0365	0.038	0.0382
X/M	2.4	5.6	5.8	6.8	7.3	7.6	7.64

C = 0.05g/100ml m = 0.5g V =100ml

Tableau IV.5 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.113	0.087	0.057	0.051	0.041	0.021	0.020
C_t	0.034	0.025	0.012	0.010	0.008	0.004	0.003
C_0-C_t	0.016	0.025	0.038	0.040	0.042	0.046	0.047
X/M	3.2	5	7.6	8	8.4	9.2	9.4

C = 0.06g/100ml m = 0.5g V = 100ml

Tableau IV.6 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.119	0.104	0.090	0.069	0.049	0.041	0.038
C_t	0.036	0.031	0.026	0.0175	0.01	0.008	0.007
C_0-C_t	0.024	0.029	0.034	0.0425	0.050	0.052	0.053
X/M	4.8	5.8	6.8	8.5	10	10.4	10.6

C = 0.07g/100ml m = 0.5g V = 100ml

Tableau IV.7 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.132	0.125	0.104	0.091	0.083	0.066	0.046
C_t	0.041	0.039	0.031	0.0265	0.024	0.0165	0.009
C_0-C_t	0.029	0.031	0.039	0.0435	0.046	0.0535	0.061
X/M	5.8	6.2	7.8	8.7	9.2	10.7	12.2

C = 0.08g/100ml m = 0.5g V = 100ml

Tableau IV.8 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.158	0.141	0.128	0.093	0.079	0.071	0.058
C_t	0.046	0.0435	0.040	0.027	0.022	0.020	0.013
C_0-C_t	0.034	0.0365	0.040	0.053	0.058	0.060	0.067
X/M	6.8	7.3	8	10.6	11.6	12	13.4

C = 0.09g /100ml m = 0.5g V = 100ml

Tableau IV.9 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.160	0.155	0.144	0.113	0.095	0.078	0.070
C_t	0.048	0.046	0.043	0.034	0.0275	0.022	0.019
C_0-C_t	0.042	0.044	0.047	0.056	0.0625	0.068	0.071
X/M	8.4	8.8	9.4	11.2	12.5	13.6	14.2

C = 0.1g/100ml m = 0.5g V = 100ml

Tableau IV.10 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.195	0.189	0.150	0.136	0.102	0.091	0.087
C_t	0.062	0.060	0.044	0.042	0.030	0.0265	0.025
C_0-C_t	0.038	0.040	0.056	0.058	0.070	0.0735	0.075
X/M	7.6	8	11.2	11.6	14	14.7	15

- **Pour Charbon actif :**

C = 0.01g/100ml m = 0.5g V = 100ml

Tableau IV.11 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.038	0.036	0.028	0.019	0.013	0.011	0.007
C_t	0.0075	0.007	0.005	0.003	0.002	0.0015	0.001
C_0-C_t	0.0025	0.003	0.005	0.007	0.008	0.0085	0.009
X/M	0.5	0.6	1	1.4	1.6	1.7	1.8

C = 0.02g/100ml m = 0.5g V = 100ml

Tableau IV.12 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.060	0.052	0.048	0.040	0.033	0.024	0.017
C_t	0.014	0.011	0.010	0.008	0.006	0.004	0.0022
C_0-C_t	0.006	0.009	0.010	0.012	0.014	0.016	0.0178
X/M	1.2	1.8	2	2.4	2.8	3.2	3.56

C = 0.03g/100ml m = 0.5g V = 100ml

Tableau IV.13 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.090	0.078	0.064	0.059	0.057	0.047	0.024
C_t	0.023	0.022	0.015	0.013	0.012	0.009	0.004
C_0-C_t	0.007	0.008	0.015	0.017	0.018	0.021	0.026
X/M	1.4	1.6	3	3.4	3.6	4.2	5.2

C = 0.04g/100ml m = 0.5g V = 100ml

Tableau IV.14 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.121	0.110	0.099	0.074	0.071	0.035	0.029
C_t	0.037	0.029	0.028	0.020	0.019	0.006	0.005
C_0-C_t	0.003	0.011	0.012	0.020	0.021	0.034	0.035
X/M	0.6	2.2	2.4	4	4.2	6.8	7

C = 0.05g/100ml m = 0.5g V = 100ml

Tableau IV.15 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.145	0.116	0.108	0.104	0.080	0.073	0.066
C_t	0.044	0.034	0.032	0.030	0.023	0.020	0.016
C_0-C_t	0.006	0.016	0.018	0.020	0.027	0.030	0.034
X/M	1.2	3.2	3.6	4	5.4	6	6.8

C = 0.06g/100ml m = 0.5g V = 100ml

Tableau IV.16 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.170	0.127	0.077	0.075	0.060	0.042	0.039
C_t	0.050	0.039	0.022	0.021	0.014	0.008	0.007
C_0-C_t	0.010	0.021	0.038	0.039	0.046	0.052	0.053
X/M	2	4.2	7.6	7.8	9.2	10.4	10.6

C = 0.07g/100ml m = 0.5g V = 100ml

Tableau IV.17 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.222	0.115	0.084	0.072	0.063	0.058	0.044
C_t	0.068	0.034	0.024	0.020	0.015	0.012	0.008
C_0-C_t	0.002	0.036	0.046	0.050	0.055	0.058	0.062
X/M	0.4	7.2	9.2	10	11	11.6	12.4

C = 0.08g/100ml m = 0.5g V = 100ml

Tableau IV.18 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.246	0.121	0.073	0.068	0.061	0.037	0.029
C_t	0.074	0.037	0.020	0.018	0.014	0.007	0.005
C_0-C_t	0.006	0.043	0.060	0.062	0.066	0.073	0.075
X/M	1.2	8.6	12	12.4	13.2	14.6	15

C = 0.09g/100ml m = 0.5g V = 100ml

Tableau IV.19 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.154	0.099	0.046	0.041	0.033	0.029	0.023
C_t	0.046	0.029	0.009	0.008	0.006	0.005	0.003
C_0-C_t	0.044	0.061	0.081	0.082	0.084	0.085	0.087
X/M	8.8	12.2	16.2	16.4	16.8	17	17.4

C = 0.1g/ml m = 0.5g V = 100ml

Tableau IV.20 : Résultats expérimentales

T (jours)	1	2	3	4	5	6	7
D.O	0.297	0.141	0.102	0.071	0.062	0.055	0.026
C_t	0.095	0.043	0.030	0.020	0.015	0.010	0.004
C_0-C_t	0.005	0.057	0.070	0.080	0.085	0.090	0.096
X/M	1	11.4	14	16	17	18	19.2

ANNEXE.2

Adsorption :

- **Pour Charbon d'OS animal :**

C = 0.01g/l m = 0.5g V = 100ml

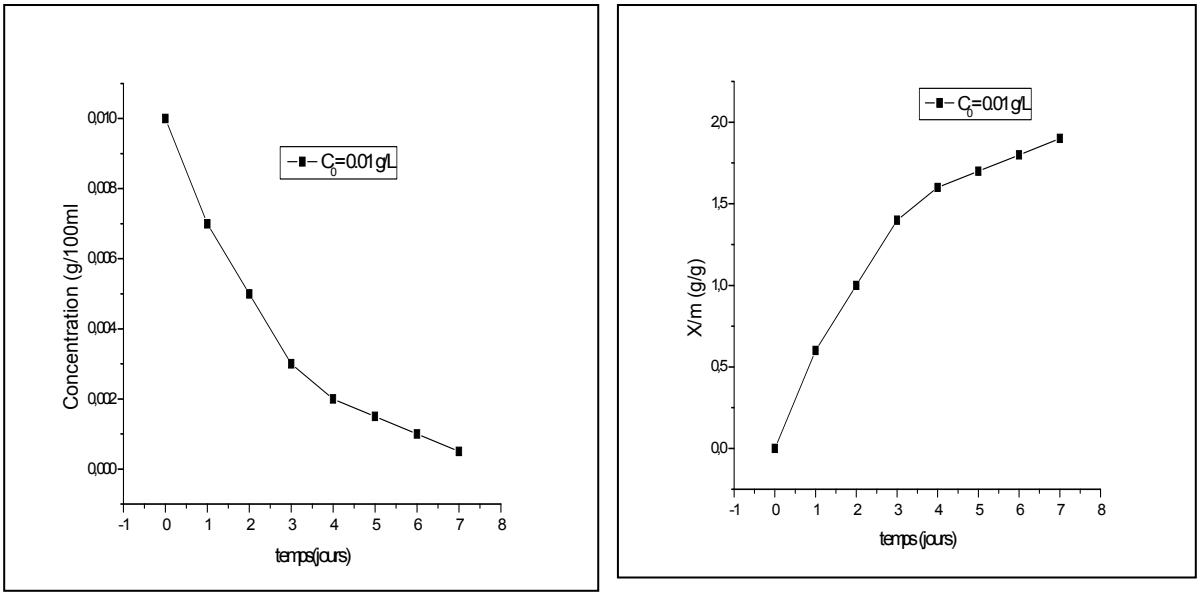


Figure IV.1 a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.01g/l

C = 0.02g/l m = 0.5g V = 100ml

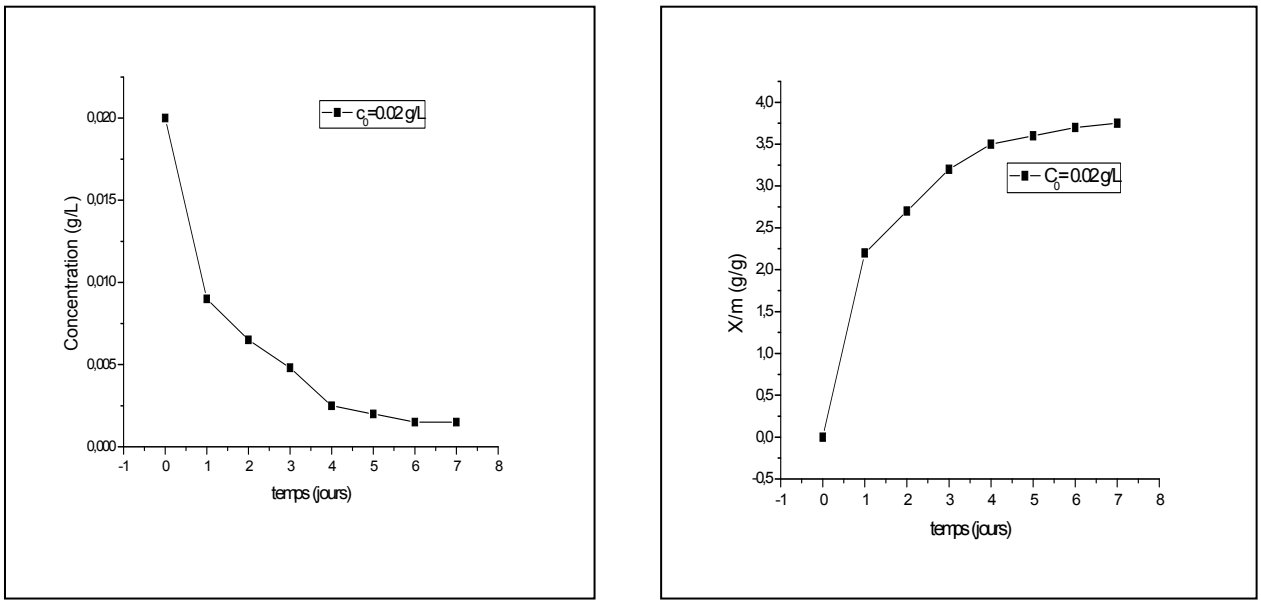


Figure IV. 2.a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.02g/l

C = 0.03g/l m = 0.5g V =100ml

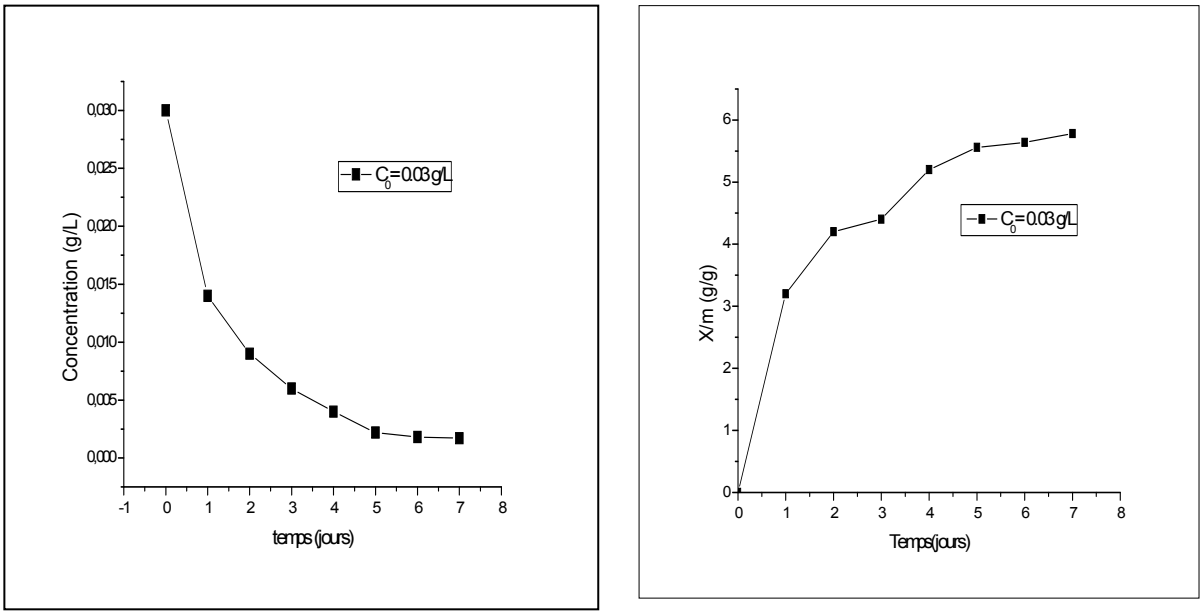


Figure IV.3. a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.03 g/L

C = 0.04g/l m = 0.5g V = 100ml

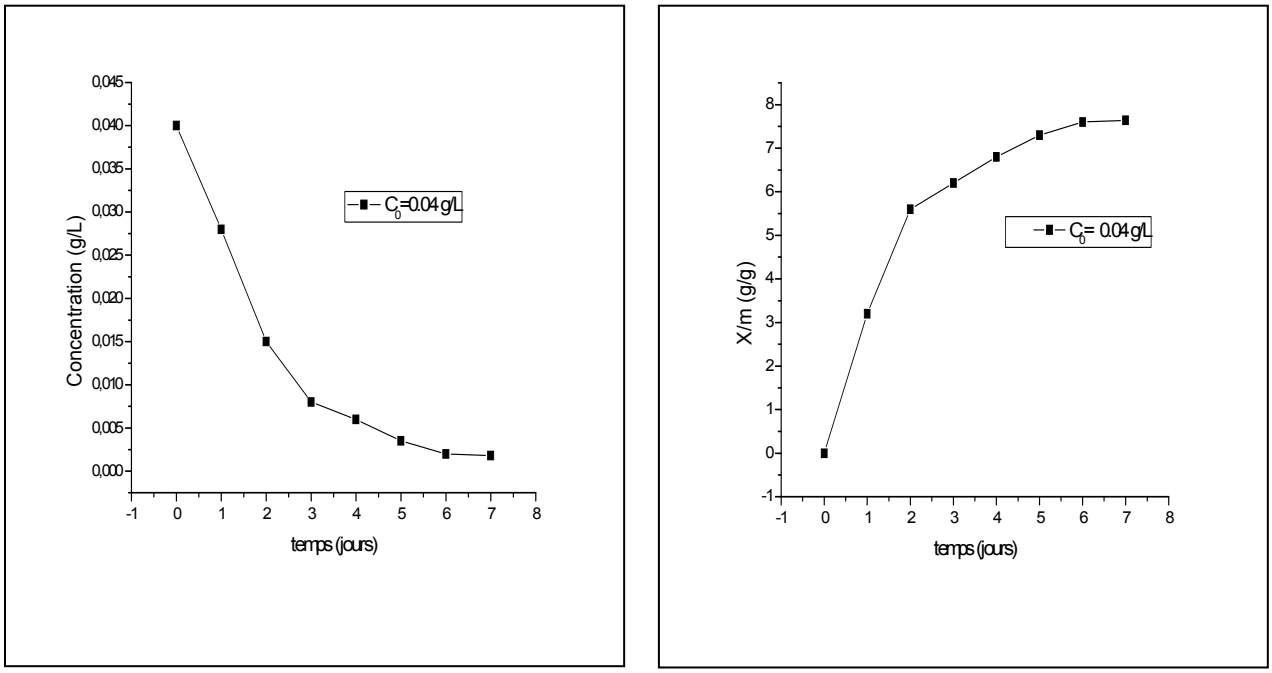


Figure IV.4. a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.04 g/L

C = 0.05g/l m = 0.5g V = 100ml

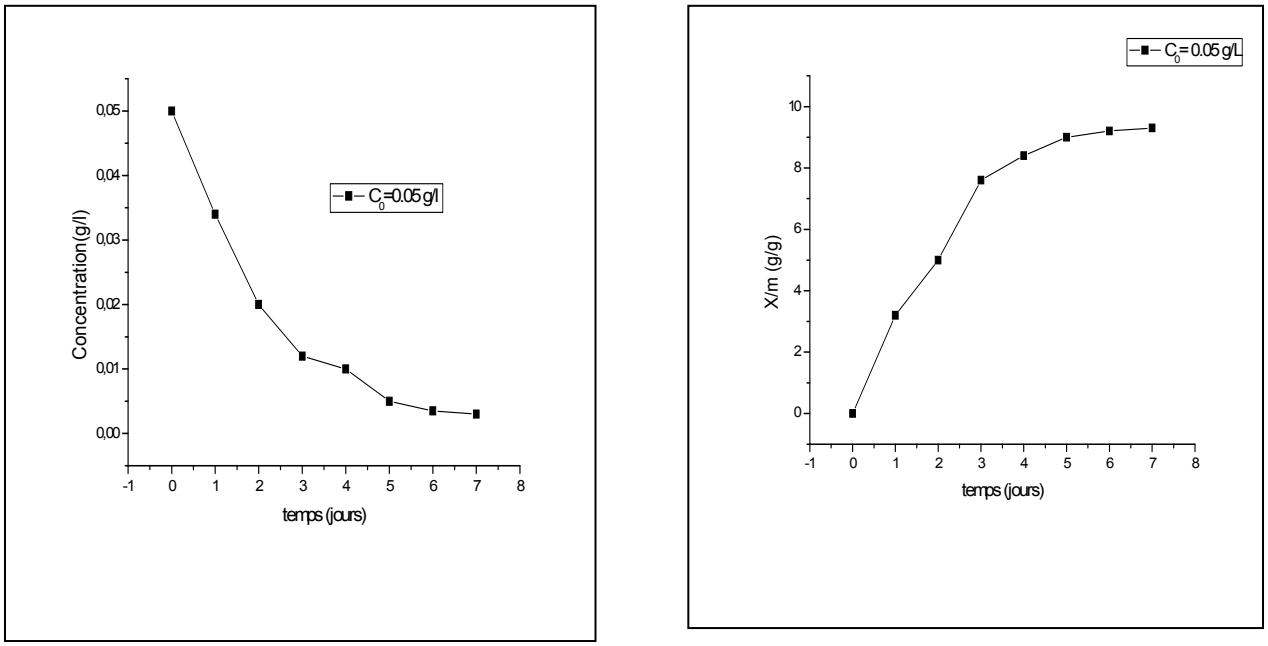


Figure IV.5.a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.05 g/L

C = 0.06g/l m = 0.5g V = 100ml

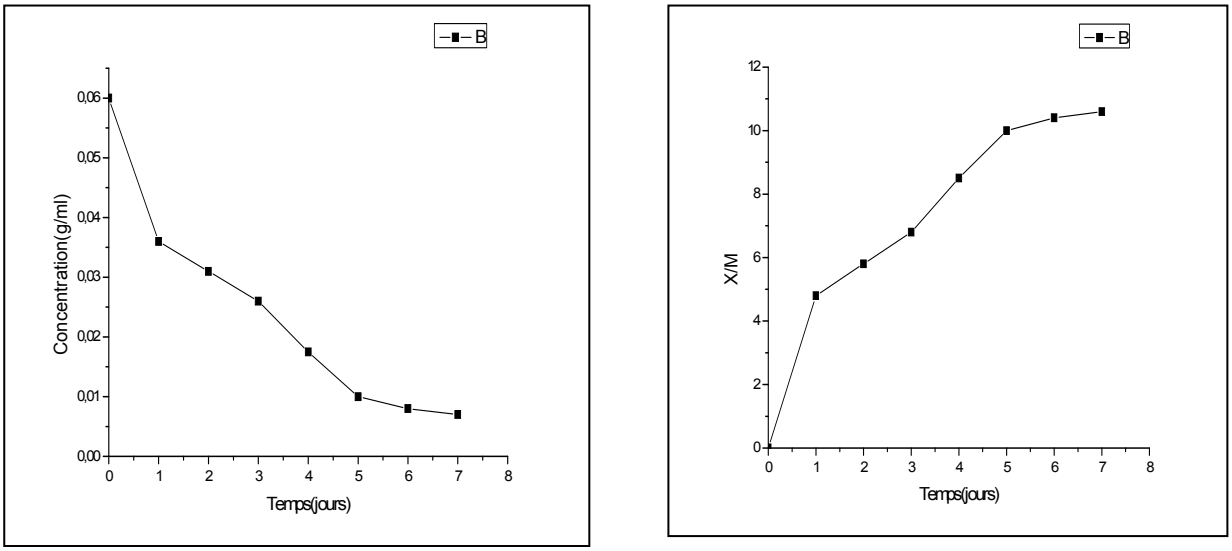


Figure IV.6. a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.06 g/L

C = 0.07g/l m = 0.5g V = 100ml

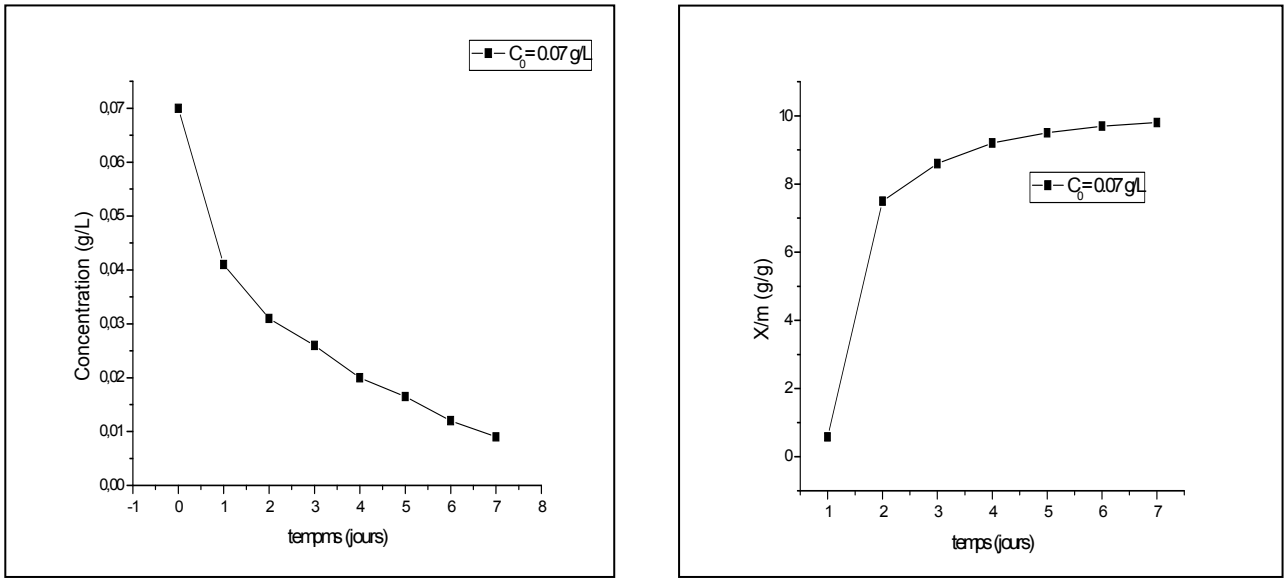


Figure IV.7. a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.07 g/L

C = 0.08g/l m = 0.5g V = 100ml

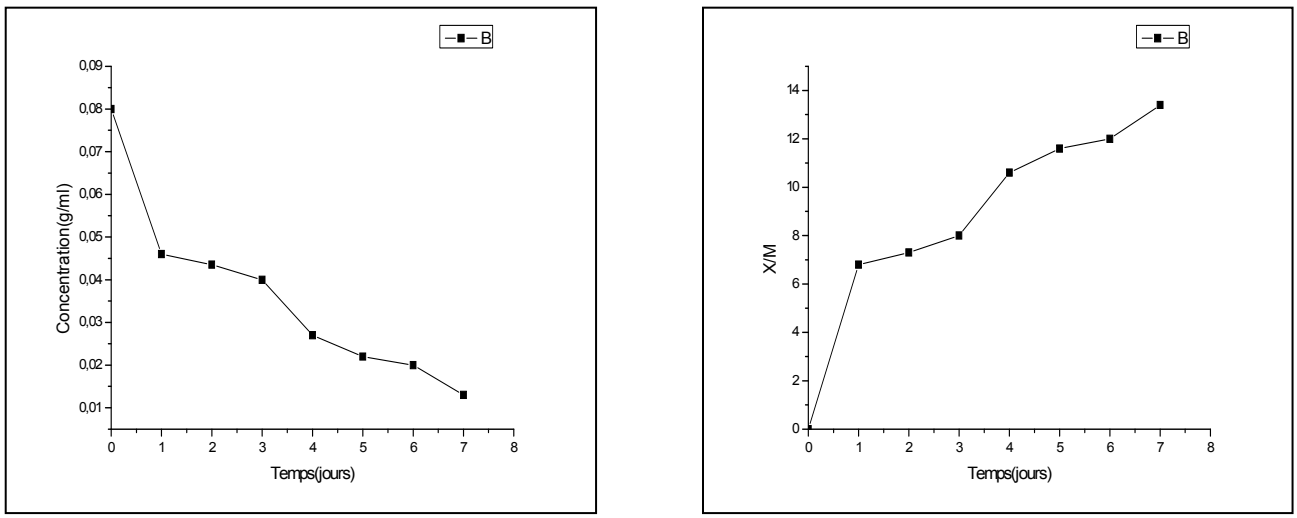


Figure IV.8. a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.08 g/L

C = 0.09g/100ml m = 0.5g V = 100ml

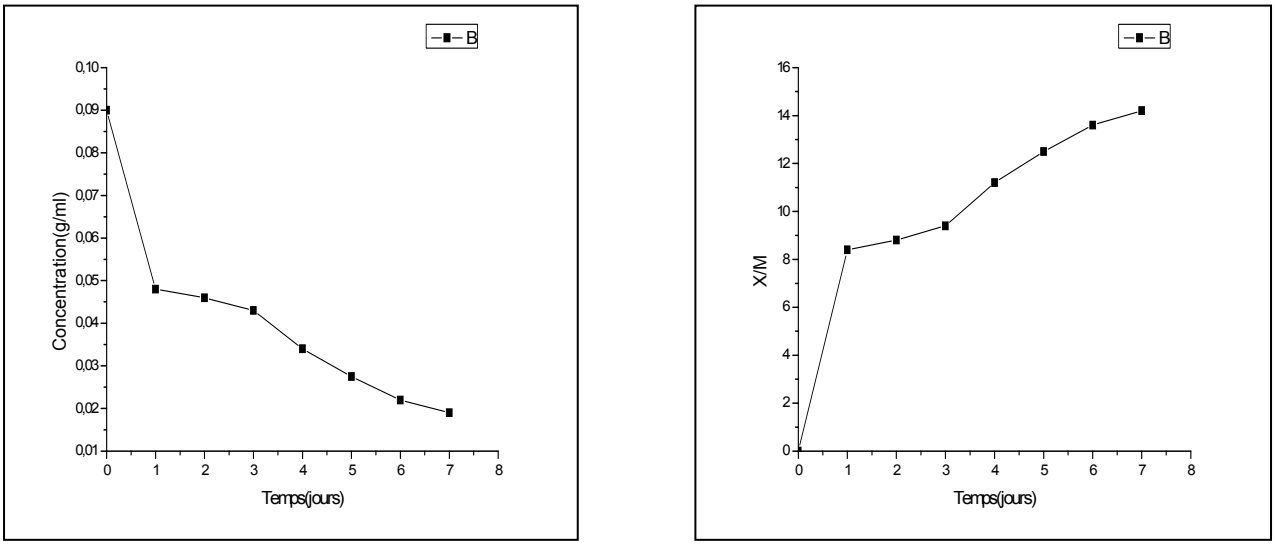


Figure IV.9. a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.09 g/L

C = 0.1g/l m = 0.5g V = 100ml

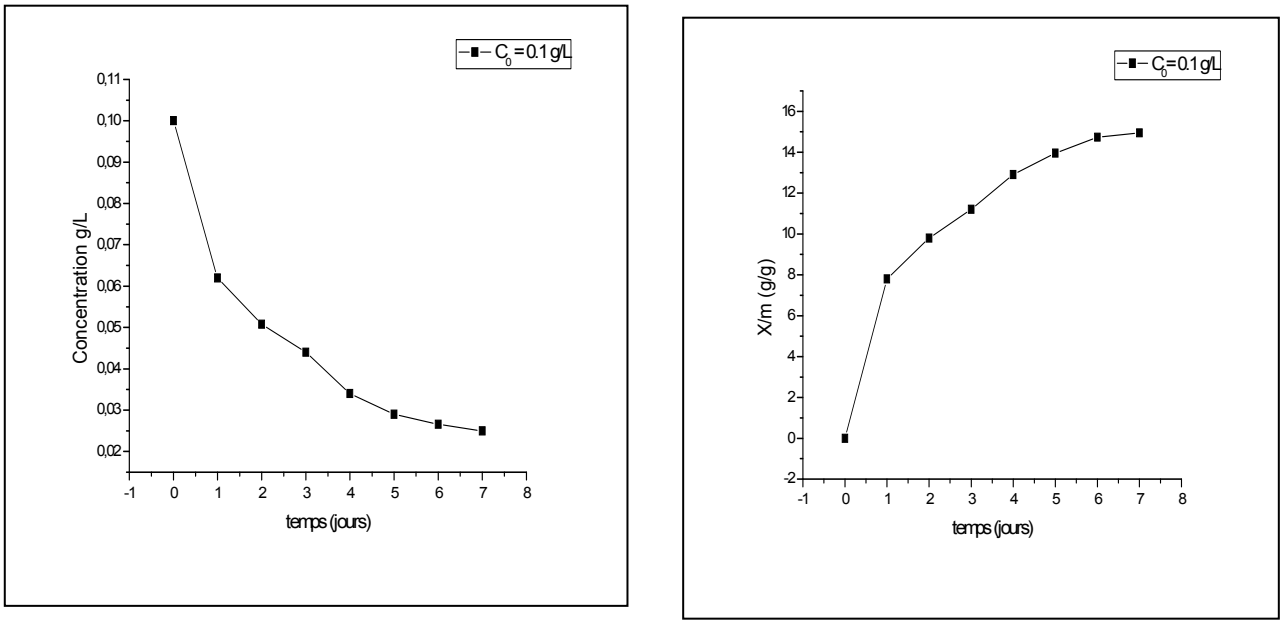
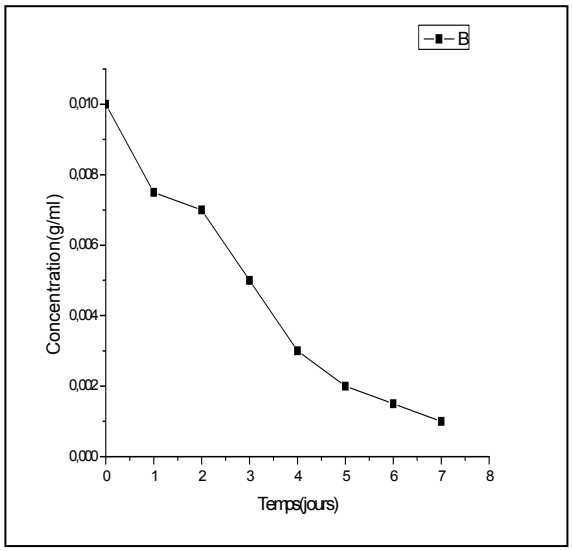


Figure IV.10. a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.1 g/L

IV.10.2 Cas de charbon actif :

C = 0.01 g/l m = 0.5g V = 100ml



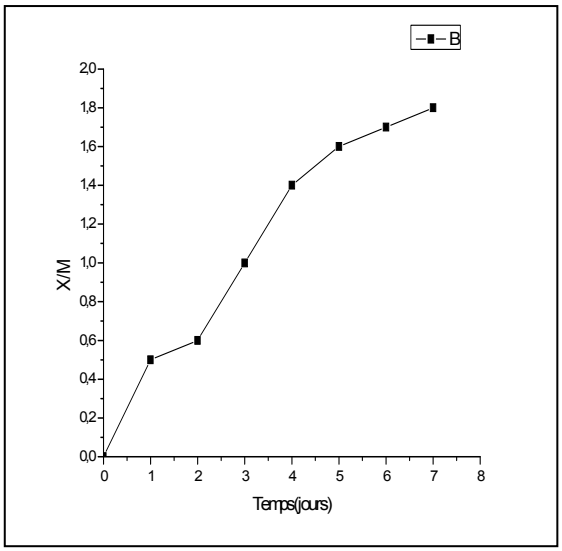
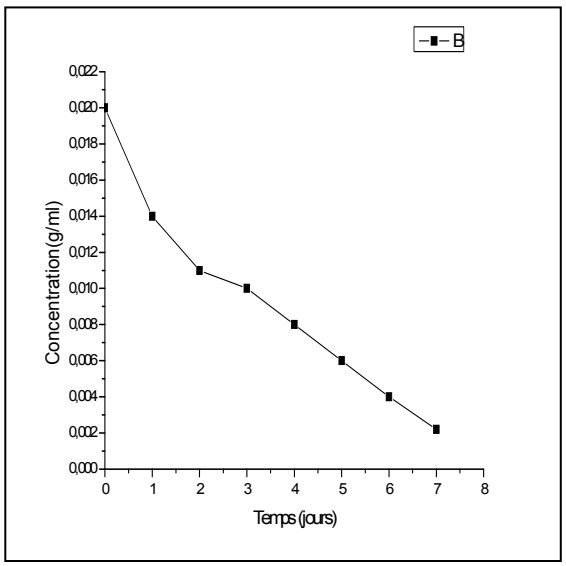


Figure IV. 11a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.01 g/L

C = 0.02 g/l m = 0.5g V = 100ml



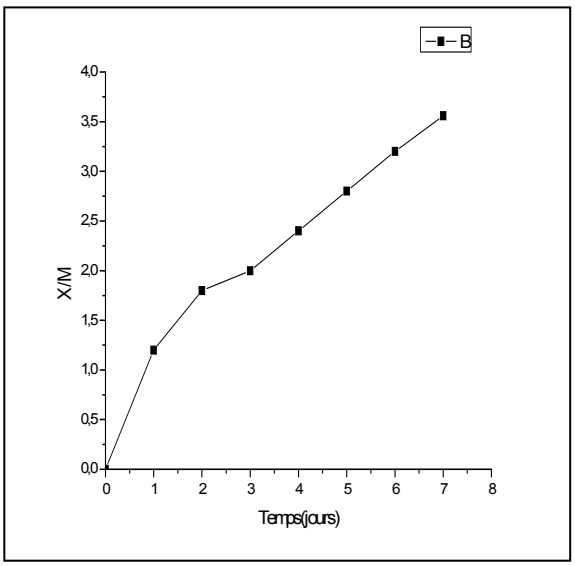


Figure IV.12a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.02 g/L

C = 0.03 g/l m = 0.5g V = 100ml

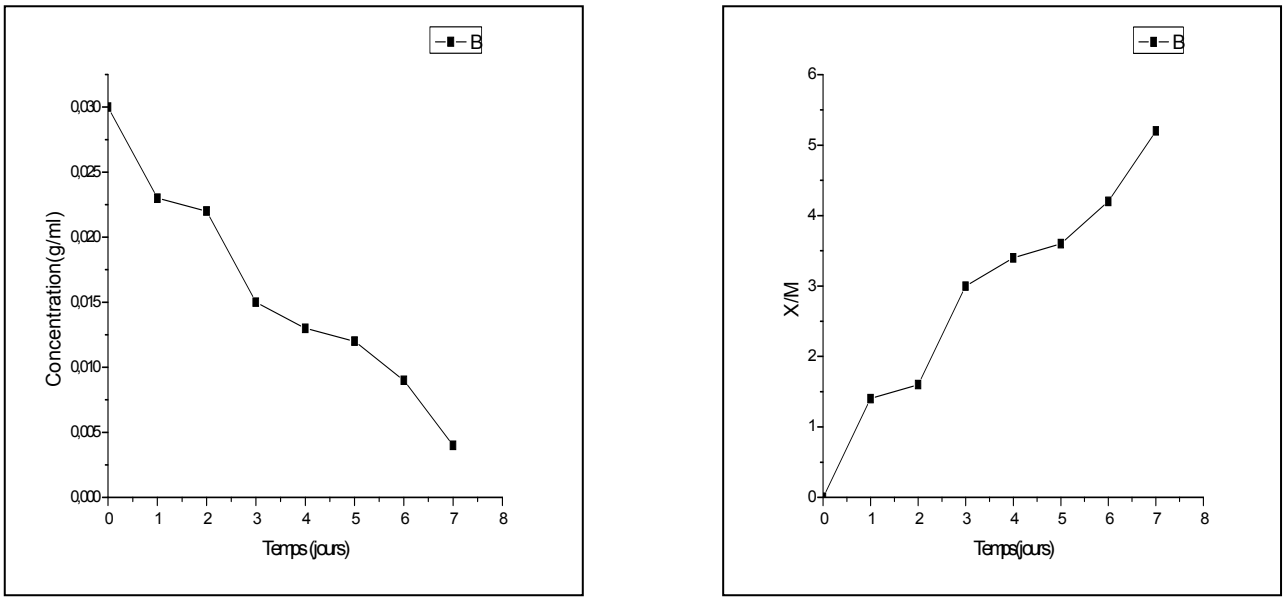


Figure IV.13.a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.03 g/L

C = 0.04 g/l m = 0.5g V = 100ml

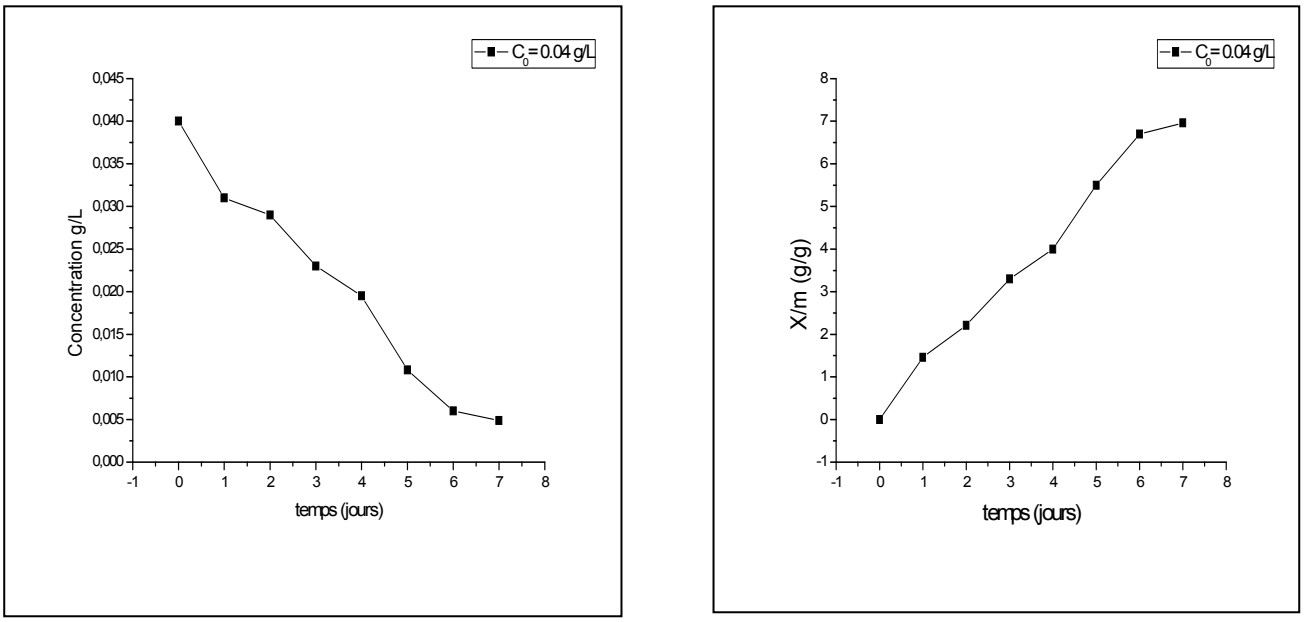


Figure IV.14. a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.04 g/L

C = 0.05 g/100ml m = 0.5g V = 100ml

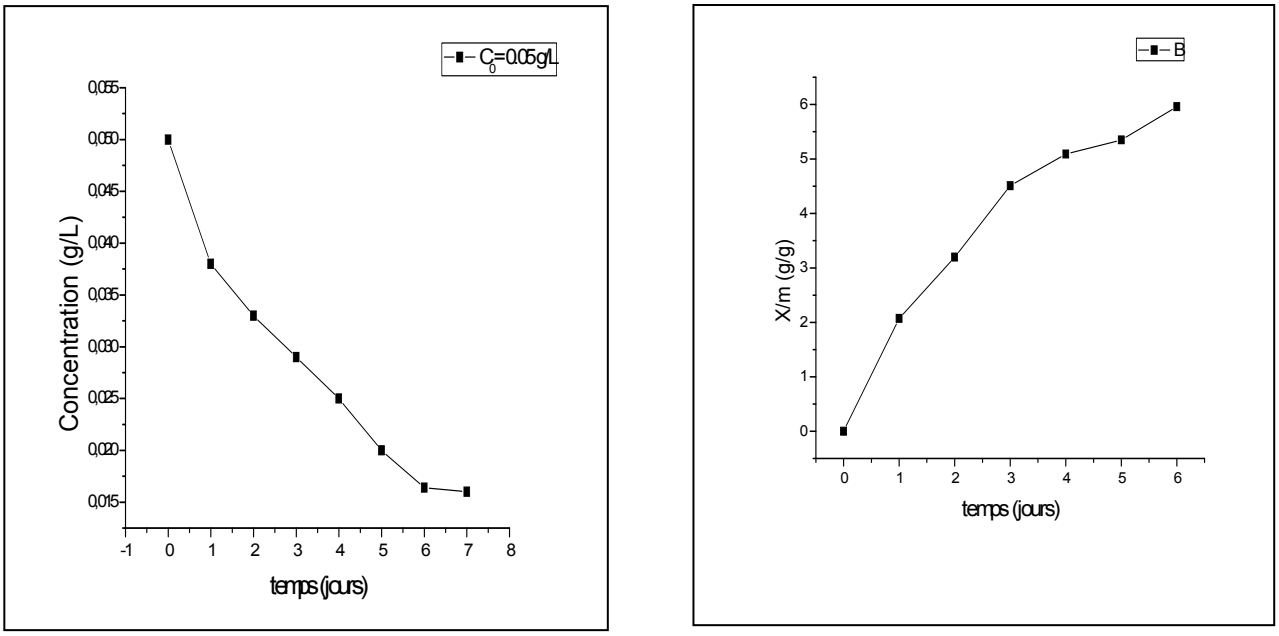


Figure IV.15. a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.05 g/L

C = 0.06 g/l m = 0.5g V = 100ml

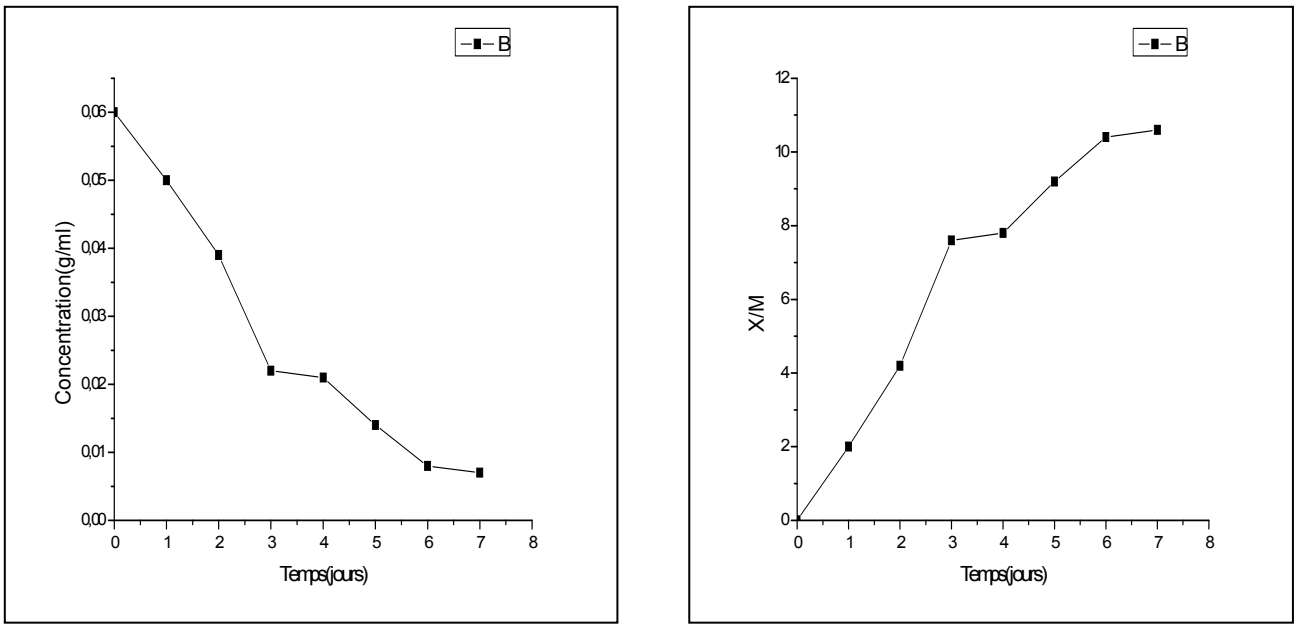


Figure IV.16. a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.06 g/L

C = 0.07 g/l m = 0.5g V = 100ml

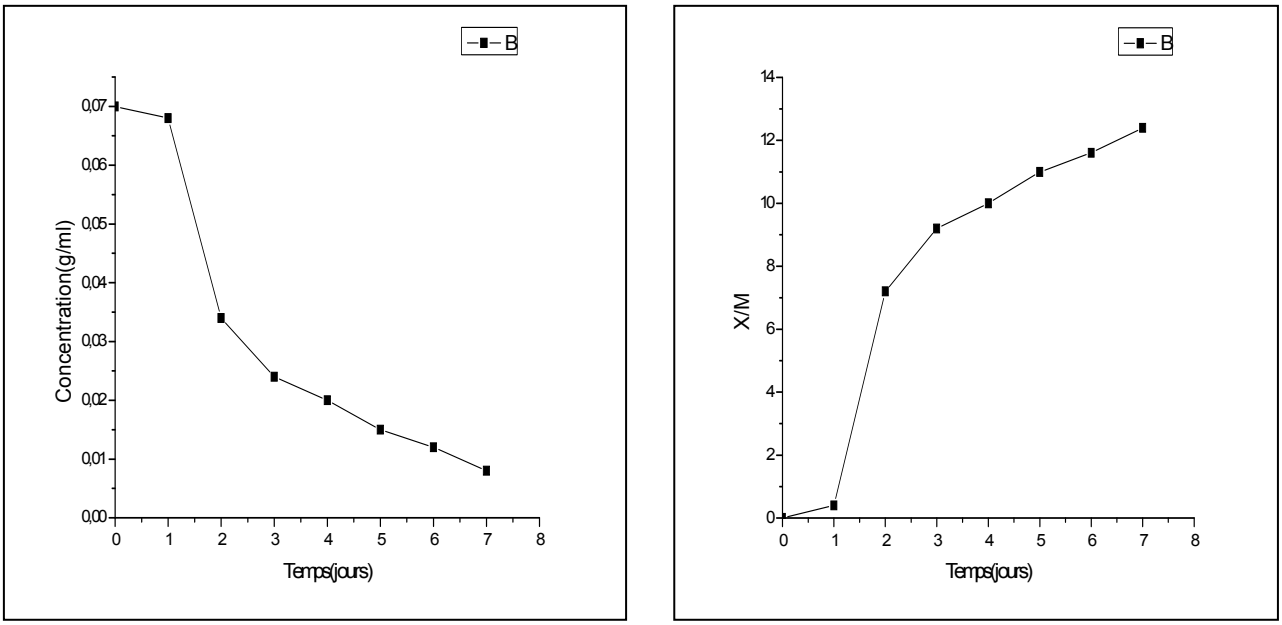


Figure IV.17. a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.07 g/L

C = 0.08 g/l m = 0.5g V = 100ml

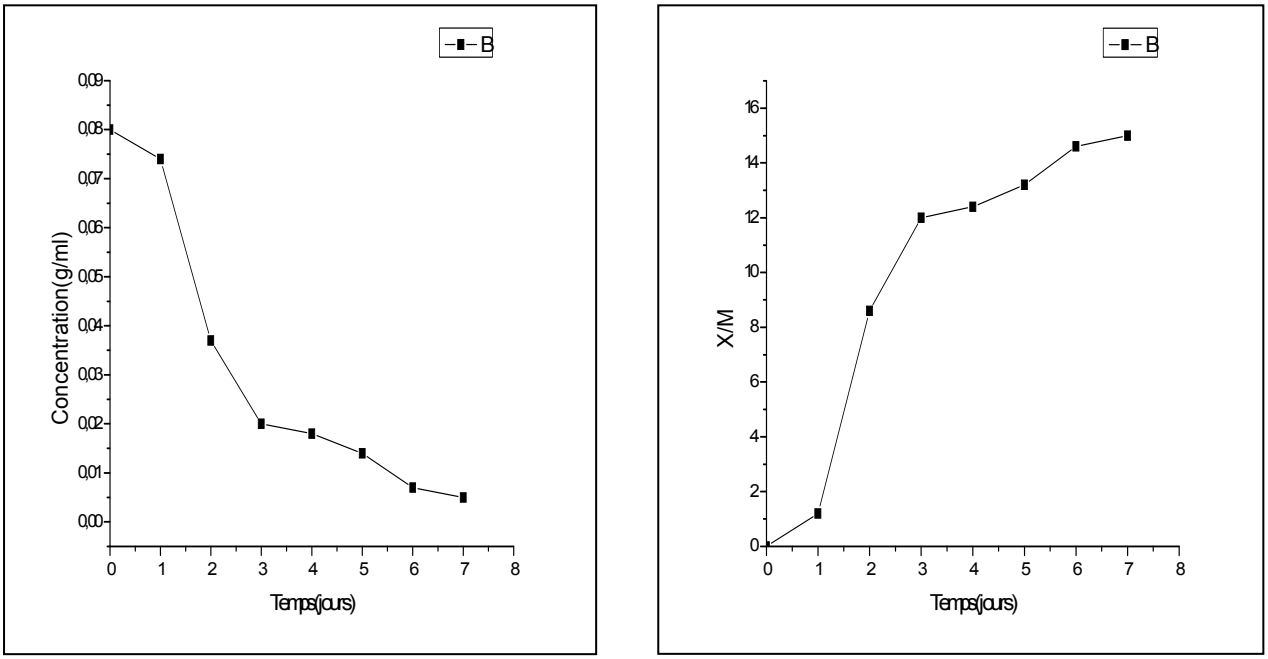


Figure IV.18. a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.08 g/L

C = 0.09 g/l m = 0.5g V = 100ml

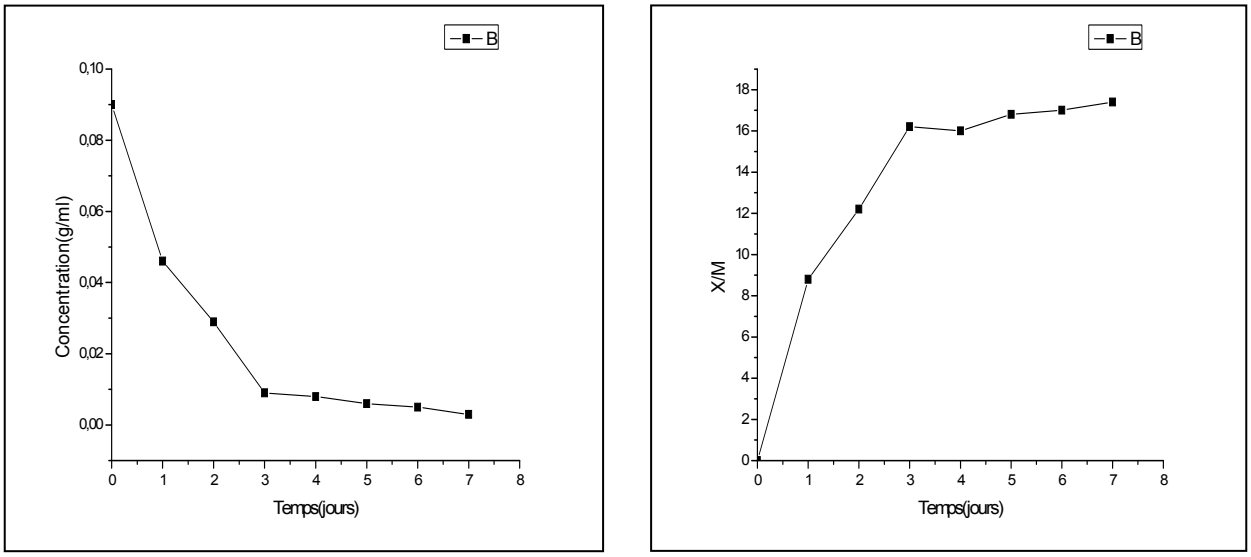


Figure IV.19. a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.09 g/L

C = 0.1 g/l m = 0.5g V = 100ml

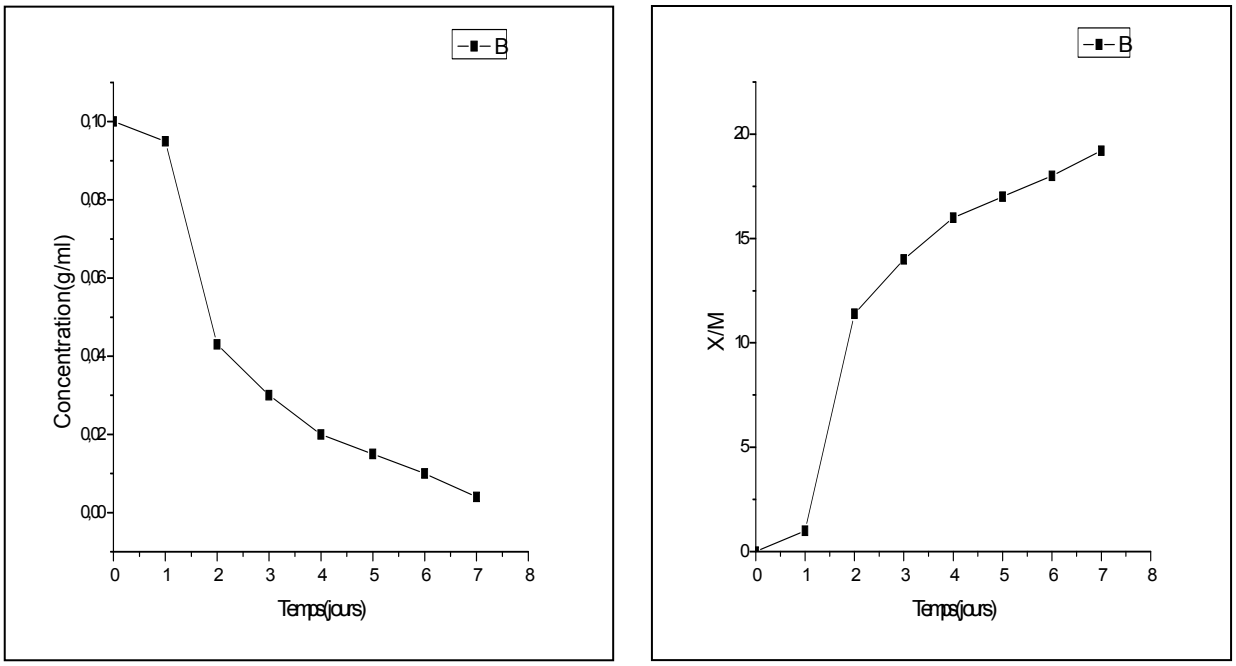


Figure IV.20. a) Cinétique d'adsorption : C_t= f(t), b) isotherme d'adsorption X/m= f(t) : C_0=0.1 g/L

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] HARRLEKAS. F."THESE. Couplage des procédés Membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile" .

[2] CHOUMANE. F. Z," Elimination des metaux lourds en solution aqueise par des matruces argileuses"; Université Tlemcen

[3] M. Auta, B.H. Hameed ,"Chitosan–clay composite as highly effective and low cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue."Chemic Engineering Journal 237 Edition , (2014) .

[4]http://culturesciences.chimie.ens.fr/nodeimages/images/dossiers-structure-macroscopique-article-TraitementCOVSolMicropor-2.jpg.

[5] Nandi B.K., Goswami. A., Purkait M.K." Adsorption characteristics of brlliant green dye on kaolin", Edition Hazard. Mater. 161, 387-395, (2009).

[6] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. "Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by Paenibacillus macerans: kineti, thermodynamic and equilibrium studies, Chem". Eng. J. 150, (2009).

[7] B.H. Hameed,"Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue",Edition J. Hazard. Mater. 162 (2010) .

[8] D.M. RUTHVEN,"principles of adsorption and adsorption process", Edition. J. Wiley,New York

[9] Desjardins. R : « Le traitement des eaux , de l'école polytechnique de Montréal », 1997. 1984.

[10] S.E. « Chitourphysico-chimique des surfaces ,L'adsorption gaz-solide et liquide-solide », (1992).

[11] Galem.N. « Traitement des effluents pharmaceutiques: Application à l'adsorption de l'Amoxicilline trihydratée au moyen des grains de blé » , 2012-2013

[12] Slasli. M. « Amodélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : «Approches théorique et expérimentale , Thèse doctorat, Université de Neuchate » ,(2002).

[13].Dabrowski. A; Podkoscielny. P; Hubicki. Z.; Barczak M.; "Adsorption of phenolic compound by activated carbon-a critical review",Edition, Chemosphere 58, 1049-1070. (2005)

[14] H. Maiza ; « Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain »,Edition Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, (2000).

[15] A. Boivin ; « Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine », (2003).

[16] Belle,L,N and labuza ;"tp;practical aspects of moisture isotherm Measurement and use 2nd"; Edition AACC egan press ,egan MN. 2000.

[17] ROGER PAPIN, « Transfert de matière, Adsorption physique des vapeurs par les solides »,Edition TECHNIQUE DE L'INGENIEUR J1730 – 1. (2000).

[18] FRIPIAT J., JELLI A., CHAUSSIDON J., « Chimie physique des phénomènes de surface , application aux oxydes et silicates ».

[19] C.E. CHITOUR, « Chimie des surfaces, introduction a la catalyse »,

[20] EDLINE F. « L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie »,édition CEBEDOC EDITEUR 2éme édition, LIEGE, (1992),

[21] IMMYL J., UMPPRY H., GEORGE E., KELLEUR H., « Procédés de séparation techniques, sélection, dimensionnement », 147 –148.

[22] S. Langergren,"Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe".Edition Kungliga suenska ,vetenskapsakademiens Hanalinger, 24 (1898) .

[23] O. Joseph. « Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués ».Edition École doctorale Chimie de Lyon (2009).

[24] Y. S. HO, G. Mckay. "Sorption of dye from aqueous solution by peat".Edition Chem. Eng. J. 70 (1998) .

[25] K.V. Tomas, T. W. Fileman, J. W. Readman, M. Waldock. "Antifouling paint biocides in the UK Coastal environment and potential risks of biological effects",Edition Mar. Pollut. Bull., 42 (2001) .

[26] J .Ma, F. Yu, LZhou, L. Jin, M.X. Yang, J.S. Luan, Y.H. Tang, H.B. Fan, Z.W. Yuan, J.H. Chen. "Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes".Edition, Appl. Mater. Interfaces 4 : 5749-5760, (2012).

[27] W.J. Weber, J.C. Morris. "Kinetic of adsorption on carbon from solution".Edition J. Sanit.

[28]-F.Pedro, « Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol », Edition Masson, 1994.Div.ASCE 89.31-59 (1963) .

[29] "Article : Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes ://www.jmaterenvironsci.com", Edition. Mater. Environ. Sci. 5 (6) 1927-1939, (2014).

[30] Rytwo, G., Ruiz-Hitzky, E., "Journal of Thermal Analysis and Calorimetry". 71 ,751 (2003).

[31] Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., Derriche, Z., "Journal of Hazardous Materials". 119,117 (2005) .

[32] HARRLEKAS.F, « Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physico-chimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l'Industrie de Textile », THESE de Doctorat., Marrakech. Maroc; 2008.

[33] Gomella C., et Guerrée H. « Le traitement des eaux publiques, Industrielles et Privées ». Edition Eyrolles, 1978.

[34] LEMLIKCHI.W." Elimination de la pollution des eaux industrielle par différents procédés d4oxydation et de co-precipitation" ». these de doctorat.2012

[35] Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R., "Cocke D.L..Electrocoagulation (EC) science and applications. Journal of Materials.29-24", 2001 .

[36] Holt P.K.,Barton G.W., Michell C.A."The future of electrocoagulation as a localized water treatment technology. Chemosphere".355-367, 2005.

[37] Savaş Koparal A., öğütveren U.B. "Removal of nitrate water by electroreduction and electrocoagulation Jornal of Hazardous Materials".83-94, 2002.

[38] Zawlotzki Guivarch E. « Traitement des pollutants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée «Electro-Fenton», application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat . Université de Marne-La-Vallée, France », Septembre 2004.

[39] Daneschvar N., Ashassi-Sorkhabi H., Tizpar A. " Decolourization of orange Il by electrocoagulation method. Separation and Purification Technology", 2003.

[40] Mme Bouacherine. S. « MEMOIRE **:** En vue de l'obtention du Diplôme de Magister Spécialité: Chimie physique et analytique, Option: traitement des eaux et Environnement.Eliminations des polluants spécifiques par adsorption Sur charbon actif et argile traitée et non traitée »2012-2013.

[41] EMILIAN KOLLE «génie chimique».Edition DUNOD, Paris 339-349 ,2001.

[42] M Abdelbassat SLASLI, « Mémoire : Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux :Approches théorique et expérimentale » , 2002.

[43] Franz. M, arafat, H.A, pinto, N.G,"Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon", carbon, 38 (13), 1807-1819. 2000.

[44] Winé.G, « Synthèse de zéolithe beta sur du β-sic et dans des nanotubes de carbone, Application à la réaction d'acylation de friedel-crafts, université louis pasteur de strasbourg », 2004.

[45]H. Jankowska, A. Swiatkowskij, J.Choma"Active carbon".Ellis Howood lilited 1991.

[46] R. Ahmad, R. Kumar. « Adsorptive of Congo reddye from aqueous solution using bael shell carbon. Appl. Surf. Sci ». 257 1628-1633 , (2010) .

[47] L.M.Sun, F.Meunler-« Adsorption, Aspects théoriques, les techniques de l'ingénieur »,J. 2730,2003.

[48]Metouchi N, Tyzkowskia A «Etude cinétique d'adsorption d'une solution aqueuse de phénol sur un charbon actif ». PFE 1998.

[49] www.specialchem4polymers.com www.answers.com/.../sgl-carbon-group-adr Impregnated active carbon for environnemental protection, K.D.Henning,

[50] Desjardins Raymond : « Le traitement des eaux, Edition de l'école polytechnique de Montréal »,; 182- **188**-189-238 , 1997

[51] A. E. Ofomaja. « Sorptive removal of methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: effect of fibre dose. Biochem ». Eng. J. 408-18 (2008).

[52] Chebahi, Siameur « Dépollution des eaux contaminées par les hydrocarbures, traitement par charbon actif ».PFE 1998.

[53] www.vintage minesotahockey.com /minnea polis bruins.html.

[54] T. Wigmans ; Carbon, **27**, 13, (1989).

[55] Degrémont, «Memento technique de l'eau , Lavoisier. Technique et documentation », (1989).

[56]http://ashleyelizabethwood.com/wp-content/uploads/2016/05/charcoal.jpg.

[57]http://naturajuicery.com/wp-content/uploads/2015/03/charbon-actif.jpg

[58] « chimique des déchets », les techniques de l'ingénieur, Volume G, Article 2070,

[59]https://encryptedtbn2.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcRi3pg8k6m1_ysIjXXkyvoBldWgUF2iT8MR_vCbkoKh2YxRcS

[60] www.Le carbone.com/Article P3? copy 2006.

[61] Villacanas.F,Pereira, M.F.R., Orfao, J.J.M., figueiredo, J.L,"adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons,j. colloid interface sci., 293, 128 136.materials 169,532-538, 2009b". 2006.

[62] Pelekani .C, Snoeyinkv.l." competitive adsorption in natural water": "role of activated carbon pore size, water research," 33 (5).1209-1219,1999.

[63] Chaili.kh.Adem.S. « contribution à l'étude de la réduction de la concentration d'un système contenant un tensioactif et un biopolymére issue des rejets industriels ,Génie des procédés pharmaceutiques » , 2009-2010

[64] Le Cloirec P. « Adsorption en traitement de l'air. Techniques de l'ingénieur » , 2003.

[65] Cecen F., Aktas O." Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatmen"t. Wiley, Weinheim, 2011.

[66] Salvador F., Martin-Sanchez N., Sanchez-Hernandez R., Sanchez-Montero M. J., Izquierdo C. "Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: thermal regeneration. Microporous Mesoporous Mater" 202, 259–276, 2015.

[67] Sheintuch M., Matatov-meytal Y. I." Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon". Catal. Today,53, 73–80 ,1999.

[68] Miguel G. S., Lambert S. D., Graham N. J. "The regeneration of field-spent granular-activated Carbons". Water Res. 35, 2740–8 , 2001.

[69] Salvador F., Martin-Sanchez N., Sanchez-Hernandez R., Sanchez-Montero M., Izquierdo C. "Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: chemical, microbiological and vacuum regeneration. Microporous Mesoporous Mater". 202, 277–296, 2015.

[70] Sontheimer H., Crittenden J. C., Summers R. S. “Activated carbon for water treatment”. DVGWForschungsstelle,Karlsruhe, 1988.

[71] Levya-Ramos, R. Juarez-Martinez, A. Guerrero-Coronado, R.M, "adsorption of chromium (vi) from aqueous solutions on activated carbon", wat, sci, technol, 30 (9), 191-197,1994.

[72] http://www.veolia.com/sites/g/files/dvc181/f/assets/documents/2014/04/effluents-industriels.pdf.

[73] HARRLEKAS.F." Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physico-Chimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l'Industrie de Textile." THESE. Uni Cadi Ayyade de Marrakech.

[74] http://www.cieau.com/les-eaux-usees/les-origines-des-eaux-useesPar le Centre d'information sur l'eau, le mardi 18 février 2014 08:23

[75]:http://www.bretagne.developpement durable.gouv.fr/IMG/pdf/pano_2007/2008_4_Eau_cle037b3c. pdf.

[76] Fondation de l’Eau Potable Sûre. Traitement des eaux usées. safewater.org.

[**77]** ADEME. « Organisation et fonctionnement d’une station d’épuration ». ademe.fr.

[78]:www fairtec.FR/dechet-effluent industriel/traitement...-26K

[79]Charbonnel.Y?1989.Manuel du lagunage à macropytes en région tropicales.Paris,France,Acct37P macros

[80] Bechac J.P,"Boutin.P,Mercier.b, NUER.P. « Traitement des eaux usées paris, France »,Eyrolle, P281 ,1984.

[81] ERRAMI**.** M. **«** Devenir atmosphérique de bupirimate et transfert de ses métabolites (les diazines) dans l’atmosphére, sa dissipation dans les fruits de tomate et sa dégradation électrochimique. Thése de Doctorat de l’Université Ibn Zohr & Université de Reims Champagne-Ardenne » France, 2012.

[82] MERHI. M. « Etude de l'impact de l'exposition à des mélanges de pesticides à faibles doses : caractérisation des effets sur des lignées cellulaires humaines et sur le système hématopoïétique murin.Thèse de Doctorat de l’Université de Toulouse » , France, 2008.

[83] https://fr.wikipedia.org/wiki/Ac%C3%A9tamipride.

[84]https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetamiprid.

[85]. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, et al. "Recommendations for the characterization of porous solids" Pure and Applied Chemistry, vol 66(8), pages 1739-1758 (1994)

[86] jean-jacques.auclair.pagesperso-orange.fr/ftirUV/protocole.htm

[87]. Labo;" Guide pratique du laboratoire de chimie" Edition Delta et Spes; S. A., Suise; 1984

[88] Chitour.C.E; "Physicochimie des surfaces"; volume 2. Les interfaces gaz-solide et liquide solide. Ed. opu. Alger 1992.