REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARÉS DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT de Génie Des Procédé et Enivrement



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenter pour l'obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

THEME :

VALORISATION ET CARACTERISATION DE BIOMATERIAUX : LE LAURIER ET LE PIN SYLVESTRE EN VUE DE L'APPLICATION A L'ELIMINATION D'EFLUENTS ORGANIQUES

Préparé et Présenté par :

- **BELGHAIT Fatima Zohra**

Proposé et dirigé par :

- **Dr. NEDJHIOUI MOHAMED**

Membre de jury :

- ***Dr. KERMET SAID HADJIRA ……..Président .***
- ***Dr. FERGANI ZINEB…….....Examinateur***

Année universitaire

2018/2019


بسم الله الرحمن الرحيم

بِسْمِ ٱللَّهِ ٱلرَّحْمَٰنِ ٱلرَّحِيمِ

ٱللَّهُ لَآ إِلَٰهَ إِلَّا هُوَ ٱلْحَىُّ ٱلْقَيُّومُ ۚ
لَا تَأْخُذُهُۥ سِنَةٌ وَلَا نَوْمٌ ۚ لَّهُۥ مَا فِى ٱلسَّمَٰوَٰتِ وَمَا فِى ٱلْأَرْضِ ۗ
مَن ذَا ٱلَّذِى يَشْفَعُ عِندَهُۥٓ إِلَّا بِإِذْنِهِۦ ۚ يَعْلَمُ مَا بَيْنَ أَيْدِيهِمْ وَمَا خَلْفَهُمْ ۖ
وَلَا يُحِيطُونَ بِشَىْءٍ مِّنْ عِلْمِهِۦٓ إِلَّا بِمَا شَآءَ ۚ
وَسِعَ كُرْسِيُّهُ ٱلسَّمَٰوَٰتِ وَٱلْأَرْضَ ۖ وَلَا يَـُٔودُهُۥ حِفْظُهُمَا ۚ
وَهُوَ ٱلْعَلِىُّ ٱلْعَظِيمُ

سُورَةُ البَقَرَة ٢٥٥

tara ali

Remerciements

Je remercie Dieu Tout Puisant, Clément et miséricordieux de m'avoir donné le courage et l'ardeur nécessaire pour l'accomplissement de tout ce travail

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et toute ma reconnaissance à Monsieur NEDJIOUI Mohamed qui m'a conseillé, guidé et suivi tout au long de mon travail, ce fut un grand plaisir de travaillé avec lui, durant la préparation de ce mémoire de master. Ainsi monsieur ZITOUNI Abdelkarim directeur de l'office national de l'assainissement à l'unité de Médéa.

Je n'aurai pas pu réaliser ce travail sans l'aide et l'encouragement de ma meilleure amie enseignante a l'université de khemis miliana mademoiselle BOUDERGA Samia.

Je n'oublie pas dans mes remerciements ma collègue d'étude et l'une de mes meilleures amies l'ingénieur du laboratoire de recherche Madame ALI KACEM Amina ainsi que mademoiselle HAMIDI Nadjia, qui m'ont facilité le travail dans le laboratoire.

Ma haute considération va a l'égard des membres du jury devant lequel cette thèse sera soutenue.

Merci

♡

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail pour l'âme de mon père, qui ne m'a jamais cessé de me soutenir et de m'encourager durant sa vie, je le dédie aussi à toute ma famille mes frères : Amine , Abdellah , ma cousine BELGHAIT Amina

De même à l'égard de mes chers enfants Yousra et Kacim, sans oublier mes meilleures amies YAHOUM Fatiha, BOUDERGA Samia, ALI KACEM Amina, OULD IMAM Haniya , et également à mes amis de classe monsieur BENHELLAL Mohamed , BENALLAL Amina ,SOUMATI Bouchra, Nacira , et tous les autres ;

Et enfin à toute personne ayant de loin ou de prés collaboré pour l'accomplissement de ce travail.

Table des matières

Sommaire
Liste des figures
Liste des tableaux
Abréviations
Introductiongénérale……..1
I. CHAPITRE 1 : Adsorption……..3
I.1. Introduction:..... 3
I.2. Définition de l'adsorption:..... 3
I.3. Types d'adsorption :..... 4
I.3.1. L'adsorption physique ou (physisorption) :..... 4
I.3.2. L'adsorption chimique ou (chimisorption) :..... 4
I .4. Cinétique d'adsorption :..... 5
I .4.1 Description du mécanisme d'adsorption :..... 6
I .5. Les facteurs influençant l'adsorption :..... 7
I .5. 1. La surface spécifique..... 7
I .5. 2. la température..... 7
I .5.4. la structure de l'adsorbant..... 7
I .5.6. L'orientation des molécules : l'orientation des molécules adsorbantes à l'interface. 7
I .5.7. Le potentiel d'hydrogène pH. 8
I .5.8. Résistances mécanique, chimique et thermique..... 8
I .6. Capacité d'adsorption :..... 8
I .7. Isothermes d'adsorption :..... 8
I .7. 1. Classification des isothermes d'adsorption :..... 9
I .7.2. Les équations des isothermes d'adsorption :..... 11
I .7.3. Différents types d'adsorbants..... 13
I .7.3. 1 Les adsorbants..... 14
I.8. Quelques techniques utilisées dans l'adsorption :..... 16
I .8.1. La photocatalyse..... 16
I .8.2. La coagulation..... 16
I .8.3. La Floculation. 17
I .8.4. Electrocoagulation. 17
I .9. Conclusion:..... 19

Chapitre II :les adsorbants..... ……20
II.1 Description botanique du laurier..... 20
II.1.1Composition du laurier :..... 20
II.2Description botanique du pinsylvestre..... 23

II.2.1Vertus thérapeutiques 25
II.2.2 Précautions d'emploi et contre-indications 25
II .2.3 Effets secondaires indésirables 25
II.3 Préparation des adsorbants : 26
II.3.1 Charbon actifs : 26
II.3.1.1Choix du matériau d'origine (précurseurs) 26
II.3.1.2Précurseurs d'origine végétale (Biomasse) 26
II.3.2 Procèdes de fabrication du charbon actif..... …….. _28
II.3.3 Carbonisation 28
II.3.3 .1:Décomposition thermique des matériaux végétaux) :la pyrolyse 29
II.4 Activation 30
II.4.1 Transformations chimiques et physico-chimiques intervenant dans l'activation :..... 31
II.5Propriétés physiques : 32
II.5.1 Texture du charbon actif : 32
II.5.1.1 Structure poreuse 32
II.5.1.2 Structure chimique à la surface du charbon actif 33
II.6 Propriétés superficielles du charbon actif 34
II.7 Composition globale du charbon actif 35
II.7.1 Fonctions de surface 35
II.7.2Les différentes formes du charbon actif : 36
II.8 Caractéristiques physique. 38
II.9Régénération : 39
II.9.1Régénération thermique 40
II.9.2 Régénération chimique 40
II.9.3. Régénération biologique 41
II.10 Conclusion : 41

Chapitre III : Les différents types d'effluents……..……..……..**43**
III.1. Les eaux usées 43
III.1.1Définition et origine 43
III.1.2 Les eaux usées domestiques 43
III.1.3Les eaux usées industrielles 44
III.1.4. Les eaux usées pluviales 45
III.2. Typede polluants 45
III.2.1. Pollution domestique 45
III.2.2. Pollution urbaine 45
III.2. 3. Pollution agricole 46

III.2. 3. 1. Utilisation des engrais en agriculture 46
III.2. 3. 2. Utilisation des pesticides en agriculture 46
III.2. 4.Pollution industrielle 47
III.3. La pollution des eaux et leurs conséquences 47
III.3.1. La pollution organique 47
III.3.2. La pollution par les matières en suspension (MES) 48
III.3.3. La pollution chimique 48
III.3.4. La pollution azotée et phosphorée 49
III.3.5. La pollution radioactive 49
III.3.6. La pollution thermique 49
III.3.7. La pollution microbienne 49
III.4. Traitement des eaux usées 50
III.4.1. Traitements physico-chimiques : traitements primaires 50
III.4.2. Traitements biologiques : traitements secondaires 51
III.4.3. Nouveaux traitements : traitements tertiaires 53
III.5. Paramètre utilisés pour la caractérisation des effluents industriels 54
III.5.1 Les paramètres physiques 54
III.5.2. Les paramètres chimiques 56
III.5.3.Les paramètres biologiques 57
III.6. Les effluents testés 57
III.6.1. Les colorants 57
III.6.2. L'origine de matières colorantes 57
III.6.3. La toxicité des colorants 58
III.6.4. L'utilisation des colorants 58
III.6. 5. Les colorants industriels et leurs caractéristiques 58
III.6. 5.1.Constitution chimique des colorants 58
III.6. 6.Le Violet de Gentiane 59
III.6. 6.1.Propriétés 60
III.6.7 Effets dangereux pour l'environnement 60
III.6.7.1.le noir Eriochrome T 61
III.6.7.2. Toxicité 62
III.6.7.3. Danger environnemental 62
III.7 Conclusion 63

Chapitre IV : Partie expérimentale 64
IV.1 Introduction : 64
IV.2. Présentation de l'adsorbant laurier : 64

IV.3. Présentation de l'adsorbant pin de sylvestre : 65
IV.3. 1. Préparation du charbon actif : 65
IV.3. 2. Matériels utilisés pour la préparation d'un charbon actif 66
IV.3.3. Observation microscopique..... 66
IV.4. Les spectres infrarouges : 67
IV.4. Caractéristiques du charbon actif : 69
IV.5. L'adsorption : 71
IV.5.1 Matériel et réactif utilisés..... 73
IV.5.2. Matériels et méthodes : 73
IV.6. Dosage par Spectrophotométrie UV – Visible : 74
IV.6. 1.Courbes d'étalonnage : 75
IV.6. 2.Préparation des solutions mères : 76
IV.6. 3.Cinétique d'adsorption du laurier : 77
IV.6.4.Cinétique d'adsorption du charbon de pin sylvestre : 79
IV.7 interprétation des résultats 80
IV.7.1 cas du pin sylvestre 80
IV.7.1 cas du violet de gentiane :VG 83
IV.8 Conclusion 88
Références
Annexe

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Mécanisme d'absorption	**6**
Figure I.2	Les isothermes d'absorption en phase liquide	**11**
Figure II.1	l'aurus nobilis	**20**
Figure II.2	le cône de pin à partir de la deuxième année	**24**
Figure II.3	ouverture du cône	**24**
Figure II.4	le cône murs	**24**
Figure II.5	représentation de la structure poreuse de charbon actif	**32**
Figure II.6	une feuille de graphène	**34**
Figure II.7	principaux groupements fonctionnels oxygénés de la surface charbon actif	**35**
Figure II.8	charbon actif en poudre	**37**
Figure II.9	charbon actif en grain	**38**
Figure II.10	charbon actif extrudé	**38**
Figure III.1	exemple des eaux usées de Saskatoon au Canada, station d'épuration	**54**
Figure III.2	l'effet de la température sur la qualité d'eau	**55**
Figure III.3	l'effet des matières en suspension sur la qualité d'eau	**56**
Figure III.4	violet de gentiane	**60**
Figure III.5	structure chimique du noir Eriochrome T	**62**
Figure IV.1	feuilles de l'aurier	**64**
Figure IV.2	feuilles de l'aurier broyées	**64**
Figure IV.3	charbon	**65**
Figure IV.4	bourgeons de pin murs	**65**
Figure IV.5	bourgeons de pin broyés	**65**

Figure IV.6 charbon……**65**

Figure IV.7 les étapes de préparation d'un charbon actif végétal…….……..**65**

Figure IV.8 un microscope……..**66**

Figure IV.9 observation microscopique du charbon de l'aurier……...……...**66**

Figure IV.10 observation microscopique du charbon de pin sylvestre…..……...…...….**67**

Figure IV.11 le spectre FTIR du charbon de l'aurier …….... **68**

Figure IV.12 le spectre FTIR du charbon de pin sylvestre ……...…… .**69**

Figure IV.13 organigramme du mode opératoire de l'adsorption de la matière brute... .**72**

Figure IV.14 organigramme du mode opératoire de l'adsorption du charbon actif .. ….**72**

Figure IV.15 dispositif expérimentale utilisé pour les essais d'adsorption …….**74**

Figure IV.16 courbe d'étalonnage du violet de gentiane……..**76**

Figure IV.17 courbe d'étalonnage du noir d'Eriochrome……...……..**77**

Figure IV.18 évolution des concentrations de l'effluent en fonction du temps……**78**

Figure IV.19 variation de la concentration de colorant en fonction du temps……..……**81**

Figure IV.20 quantité adsorbée en fonction du temps …….…….**82**

Figure IV.21 quantité adsorbée en fonction du temps cas du NET……..…….**82**

Figure IV.22 quantité adsorbée en fonction du temps cas du NET……..……..…**83**

Figure IV.23 quantité adsorbée en fonction du temps cas du VG..……..…….**84**

Figure IV.24 quantité adsorbée en fonction du temps cas du VG..……..…….**85**

Figure IV.25 quantité adsorbée en fonction du temps cas du VG..……..…….**85**

Figure IV.26 quantité adsorbée en fonction du temps cas du VG..……..…….**86**

Figure IV.27 détermination des paramètres d'adsorption cas du VG..…… ……**87**

Figure IV.28 détermination des paramètres d'adsorption cas du NET..…….. **88**

liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	la comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique ……..…….	**5**
Tableau I.2	principales caractéristiques du charbon activé .....….	**.15**
Tableau II.1	composition chimique du l'aurier……..…….	**.21**
Tableau II.2	composition chimique du l'aurier……	**21**
Tableau II.3	composition chimique du l'aurier……	**21**
Tableau II.4	répartition des pores d'un charbon actif ……..….	**33**
Tableau III.1	germes pathogènes rencontrés dans les eaux usées ……	**50**
Tableau IV.1	fréquences caractéristiques de groupement et de structure ……..…..….	**67**
Tableau IV.2	fréquences caractéristiques de groupement et de structure ……...……	**68**
Tableau IV.3	caractéristiques physico chimique des adsorbants ……	**69**
Tableau IV.4	caractéristiques physico chimique des adsorbants ……	**70**
Tableau IV.5	caractéristiques physico chimique des adsorbants ……	**71**
Tableau IV.6	densité optique de la solution VG à différentes concentrations ……	**76**
Tableau IV.7	densité optique de la solution NET à différentes concentrations ……..….	**77**
Tableau IV.8	cinématique d'adsorption du l'aurier pour le violet de gentiane……...…….	**78**
Tableau IV.9	résumé des valeurs obtenues des différentes concentrations ……..……...	**79**
Tableau IV.10	résultats d'adsorption pour la concentration 0.032 g/l……	**.79**
Tableau IV.11	valeurs des concentrations à l'équilibre……..	**83**
Tableau IV.12	ajustement des courbes ……	**84**

+

ABREVIATIONS

CA : Charbon actif

CAP : Charbon actif en poudre

CAG : Charbon actif en grain

D.O : Densité optique

D.C.O : Demande Chimique en oxygène

D.B.O_5 : Demande Biologique d'oxygène pour cinq jours

EC : L'électrocoagulation

I .U.P.A.C : Union Internationale de la chimie pure et appliquée

M E S : Matières en suspension

NET : Noir Eriochrome T

VG : Violet de Gentiane

U.V : Ultraviolet- Visible

ملخص:

دراستنا هذه تكمن في ايجاد الحلول للمشاكل الناجمة عن مختلف الصناعات خاصة تلك التي تستعمل الملونات الصناعية مثل صناعة الانسجة و صناعات مستحضرات التجميل .لهذا الغرض قمنا باستعمال مادتين طبيعيتين تتميزا بخاصية الامتزاز الا و هما ورق الغار و الصنوبر البري لمعرفة مدى تأثيرهما,و لقد اتضح من الدراسة الاولية انه من الصعب استعمال ورق الغار في شروطنا المخبرية لهدا انتقلنا لاستعمال المادة الثانية

ان دراسة خاصية الامتزاز للملونات الصناعية اسود ايريوكروم و بنفسجي جانسيان اعطى النتائج التالية للمنحنيات

منحنيات اعطاء الحركية الامتزاز

التركيز بدلالة الزمن اوضحت ان هذه الاخيرة تقدم سلوك عادي و اتضح نقص في التركيز بدلا لة الزمن . فيما يخص اسود ايريوكروم فان زمن التشبع تكون في 50 دقيقة

التوازن يكون بمحاذاة الزمن ز = 50 دقيقة

المنحنى البياني لكمية الامتصاص بدلالة الزمن توضح انه هذه المنحنيات يمكن تصنيفها ضمن ثابت درجة حرارة الامتصاص من الشكل س و ل المقترح من النظريات العلمية

ان دراسة بعض العينات للمنحنيات سمحت لنا من تعيين العوامل المقترحة في معادلة فراندليش . هذه الدراسة سمحت لنا معرفة قيمة ن = 0.06

لاسود ايريوكروم و ن = 5.35 لبنفسجي جانسيان ,كما سمحت لنا هذه الدراسة من تعيين قيمة ك لنفس المعادلة ك = − 0.244

لاسود ايريوكروم ك =ك = −1.60

Résumé

Ce travail est une contribution à la résolution du problème causé par les industriels, notamment ceux qui utilisent les colorants, tels que les industries textiles les industries cosmétiques et autres. Nous avons essayé de tester l'efficacité de deux biomatériaux : le laurier et le pin sylvestre. Le premier adsorbant c'est avéré difficilement maniables dans nos conditions opératoires ce qui nous a permis d'opter pour le second biomatériau.
L'étude de l'adsorption des effluents: NET et VG a permits de reveler que:
Les courbes donnant la cinétique d'adsorption C=f (t) montrent que ces dernières présentent un comportement normal et on a constaté une diminution de la concentration en fonction du temps. Le temps de saturation dans le cas du noir d'Eriochrome avoisine les 50 minutes. UN équilibre est observé à partir de ce temps t=50 minutes.
Le tracé des courbes de la quantité adsorbée en fonction du temps montre aussi que les courbes peuvent être classées avec les isothermes d'adsorption de types : S et L proposés par la littérature.
L'étude de quelques échantillons de courbes a permit de déterminer les parameters proposes dans l'équation de Freundlich. Cette étude a permis de proposer une valeur de n=0.06 pour le noir d'Eriochrome et n= 5.35 pour le violet de gentiane. Cette étude a permis aussi de déterminer deux valeurs de k de la meme équation : k= -0.244 pour le NET et k=k= -1.60.

Abstract

This work is a contribution to solving the problem caused by industrialists, especially those who use dyes, such as textile industries, cosmetic industries and others. Wetried to test the effectiveness of two biomaterials: laurel and Scots pine. The first adsorbent proved difficult to handle in our operating conditions which allowed us to opt for the second biomaterial.
The study of the adsorption of the effluents: NET and VG allowed to reveal that:
The curves giving the adsorption kinetics C = f (t) show that the latter exhibit a normal behavior and a decrease in concentration as a function of time has been observed. The saturation time in the case of Eriochrome black is around 50 minutes. A balance is observed from this time t = 50 minutes.
The plot of the adsorbed quantity versus time curve salso shows that the curves can be classified with the adsorption isotherms of types: S and L proposed by the literature.
The study of some samples of curves made it possible to determine the parameters proposed in the Freundlich equation. This study made it possible to propose a value of n = 0.06 for Eriochrome black and n = 5.35 for gentian violet. This study also made it possible to determine two values of k of the same equation: k = -0.244 for the NET and k = k = -1.60.

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les industries, sources de pollution et de dégradation de l'environnement causées par l'homme, continuent à consommer une grande quantité d'eau, devenue de plus en plus précieuse, en rejettent une partie dans les systèmes récepteurs. Cette action contribue à la pollution des eaux naturelles au moment où les besoins en ces dernières ne cessent d'augmenter avec l'industrialisation dans le monde et aussi avec l'accroissement démographique. Les industries qui rejettent une partie d'eau fortement polluée, lorsque cette dernière n'est pas traitée, forment des effluents et si ces derniers ne sont traités d'une manière adéquate, ils causent certains réflexes sur l'environnement et sur l'homme. La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande de réfléchir sur de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité de cette ressource surtout avec l'accroissement du nombre d'habitants de la planète.

Actuellement, les industries doivent contribuer à la résolution de la problématique du traitement de l'eau en faisant face d'une part, à des nuisances, voire des pollutions de plus en plus diverses, et d'autre part à chercher à utiliser des procédés de plus en plus efficaces et à moindre coût. Ces industries procèdent alors à un traitement de ces eaux conformément à l'observation des normes de rejet dans le système récepteur.

Ce travail est une contribution à la limitation des effets nocifs causés par ces rejets, ce dernier consiste à faire une étude comparative entre quelques techniques utilisées pour diminuer les concentrations des composés toxiques et difficilement biodégradables utilisés et rejetés par les industries, cette étude est faite en vue de déterminer les conditions opératoires optimales pour traiter ces effluents aqueux afin d'en diminuer sa concentration à un niveau acceptable conformément aux normes de rejet. Pour ce faire, nous nous sommes fixé comme objectif de contribuer à la recherche de solutions de ce phénomène. Ce travail est réparti en quatre chapitres

Dans le premier chapitre, nous avons passé en revues les définitions de l'adsorption, les équations de la cinétique et quelques techniques utilisées dans ce domaine et qui sont en relation avec notre travail.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des adsorbants utilisés : le laurier et le pin sylvestre en se donnant les caractéristiques physicochimiques et quelques domaines d'application

Dans le chapitre trois nous avons présenté une étude sur les effluents, très présents dans l'industrie et dans l'environnement. A cet effet nous avons donné des informations touchant cet aspect, nous avons présenté un aperçu général sur les méthodes utilisées pour trouver une solution à ce problème.

Le chapitre quatre est une partie expérimentale qui traite dans un premier temps une description, une analyse et une application des adsorbants proposés pour cette étude. L'application concerne les résultats de l'étude, l'interprétation de courbes obtenues de cinétique d'adsorption sur des colorants : le violet de gentiane et le noir Eriochrome rencontrés dans la littérature.

Le travail se termine par une conclusion générale qui résume les résultats et propose des perspectives futures.

CHAPITRE 1 :

Adsorption

I.1. Introduction:

L'adsorption est une technique efficace de séparation des mélanges gazeux ou liquides dont les constituants sont différents par leur structure chimique, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés comme les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques **[1],** Ainsi deux méthodes de travail peuvent être mise en œuvre pour les traitements des liquides par un adsorbant solide **[2].**

- Par contact et filtration (méthode statique) c'est la mise en contact d'un mélange liquide ou gazeux avec un adsorbant. Ce dernier est en général granulé et doit avoir une résistance mécanique suffisante ainsi qu'une granulométrie convenable afin d'éviter la formation de canaux. Dans ce cas la diminution de la concentration entre l'interface et la phase liquide est déterminée par dosage de la solution surnagente. La solution est récupérée par la filtration après un temps de contact bien déterminé.
- Par percolation (méthode dynamique) c'est l'étude de l'évolution du phénomène d'adsorption dans un lit d'adsorbant traversé en continu par un courant d'adsorbant.

  Dans ce procédé, le gaz ou le liquide traverse le lit d'adsorbant par gravitation ou par pression. Lorsque le mélange est sous forme liquide, l'opération prend le nom percolation.

I.2. Définition de l'adsorption:

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

La relation adsorbat-adsorbant peut-être schématisée comme suit

$$G + S \leftrightarrow GS \quad (1.1)$$

Ou :

G : représente une molécule d'adsorbat.

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

$$K = [GS] / [G][S] \quad (1.2)$$

Ou K : Constante d'adsorption.

I.3. Types d'adsorption :

Suivant la nature des forces mises en jeu, on distingue deux types d'adsorption

- La physisorption qui est due principalement a des forces physiques
- La chimisorption qui est due surtout a des forces chimiques

I.3.1. L'adsorption physique ou (physisorption) :

Met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol-1 et considérée comme faible. La désorption peut se produire et être même totale **[4].**

I.3.2. L'adsorption chimique ou (chimisorption) :

Est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation

des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol-1 : la désorption est difficile.

-L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono- moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires.

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide **[4].**

Tableau I.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique **[5].**

propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
L'individualité des molécules	Individualité des Molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

I .4. Cinétique d'adsorption :

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale dans une opération industrielle fondée sur le phénomène de l'adsorption.

Ainsi, pour connaitre les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

I .4.1 Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide

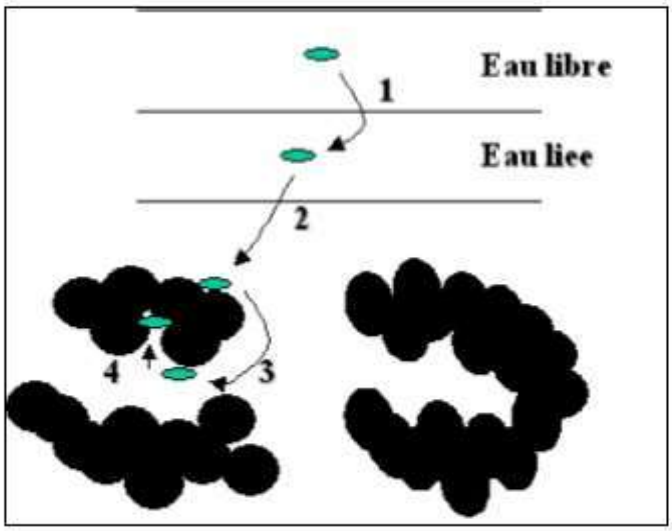


Figure : I.1 : Mécanisme d'adsorption

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 **[1].**

I .5. Les facteurs influençant l'adsorption :

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption. Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption. L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger (Surface, volume, groupements fonctionnels …). L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs.

I .5. 1. La surface spécifique : l'efficacité d'adsorption est proportionnelle à la valeur de la surface spécifique, Cette dernière est définie comme étant la surface par unité de masse (exprimée en m^2 /g),
La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbante, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible **[1]**.

I .5. 2. La température : l'adsorption est un phénomène exothermique par suite, il existe un échange d'énergie thermique entre la particule et le fluide extérieur, l'adsorption augmente quand la Température du milieu baisse, aussi selon la température, on peut distinguer le type d'adsorption.

I .5. 3. La concentration : pour les faibles concentrations du produit dissous le taux de l'adsorption suit généralement la loi de FREUNDLICH **[1]** avec l'accroissement de la concentration, on observe par fois que l'adsorption passe par un maximum, puis décroit pour devenir négative.

I .5.4. La structure de l'adsorbant : ce sont par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse ou celle qui sont finement pulvérisées qui constituent de bons adsorbants

I .5.5. La polarité de l'adsorbant : le taux d'adsorption varie selon la nature de l'adsorbant, s'il est polaire ou non.

I .5.6. L'orientation des molécules : l'orientation des molécules adsorbantes à l'interface.

-Nature de l'adsorbat et l'adsorbant : les particules de l'adsorbat sont en premier lieu retenues à la surface solide à travers les pores accessibles pour l'accrocher enfin de parcours aux parois de ces derniers **[2].**

I .5.7. Le potentiel d'hydrogène pH : le pH de la solution agit sur les performances d'adsorption. L'adsorption est maximale au point isoélectrique, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre chargée.

I .5.8. Résistances mécanique, chimique et thermique : les adsorbants doivent être résistants à l'attraction, au changement de condition opératoire et aux attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes **[1].**

I .6. Capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité maximale de substrat adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. La capacité d'adsorption peut être, généralement exprimée en mg de polluant/g d'adsorbant par la relation suivante **[6]** :

$$q = (C_0 - Ce)\, V / m \qquad (1.3)$$

Avec :

- q : la capacité d'adsorption (mg/g) ;
- C_0 : La concentration initiale de la solution en (mg/L) ;
- Ce : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L) ;
- V : le volume de la solution (L) ;
- m : la masse de l'adsorbant (g).

Le choix d'un adsorbant repose sur sa capacité d'adsorption, elle-même reliée à la grandeur de la surface spécifique et au volume poreux total. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé; en effet, plus la surface spécifique et le volume poreux sont élevés, plus il y aura des sites spécifiques capables d'adsorber. La capacité d'adsorption serait donc plus élevée et l'adsorbant serait considéré plus efficace. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc…) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc…).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption **[6].**

I .7. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse) **[7].**

La performance d'un adsorbant dépend dans une très large mesure de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires. L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la quantité de soluté retenue par le solide (qe) et la concentration en équilibre en soluté (Ce) dans la phase liquide. La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre » à condition que l'expérience soit effectuée à température constante. Donc l'isotherme d'adsorption est la courbe liant, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétique (qe = f (Ce)), que l'on nomme isothermes, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en batch. Elles permettent essentiellement : - de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat ; - d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire ; - de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat. Il convient, Cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux **[6].**

I .7. 1. Classification des isothermes d'adsorption :

Plusieurs auteurs, dont Giles et al **[6]** ont classé les isothermes de sorption en phase liquide basée sur leur forme et sur leur pente initiale en quatre types principales qui sont représentées sur la figure **I.2**

- **L'isotherme de classe C :** La forme « C », dite de « partition constante », est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport qe/Ce (appelé coefficient de distribution Kd) est constant **[6]**. Le type C, montre une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.
- **L'isotherme de classe L :** La forme « L », dite de « Langmuir », correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente [6]. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand Ce tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. Le type L, montre l'affinité relativement élevé entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il est la plus commune et est identifiée par la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.
- **L'isotherme de classe H :** La forme « H », dite de « haute affinité », est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est presque verticale et très élevée. C'est le cas quand le soluté montre une forte affinité pour le solide.
  Ce type d'adsorption est caractéristique de l'adsorption chimique. Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.
- **L'isotherme de classe S :** La forme « S », dite « sigmoïdale », présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée ; les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. Il est traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface **[6].**

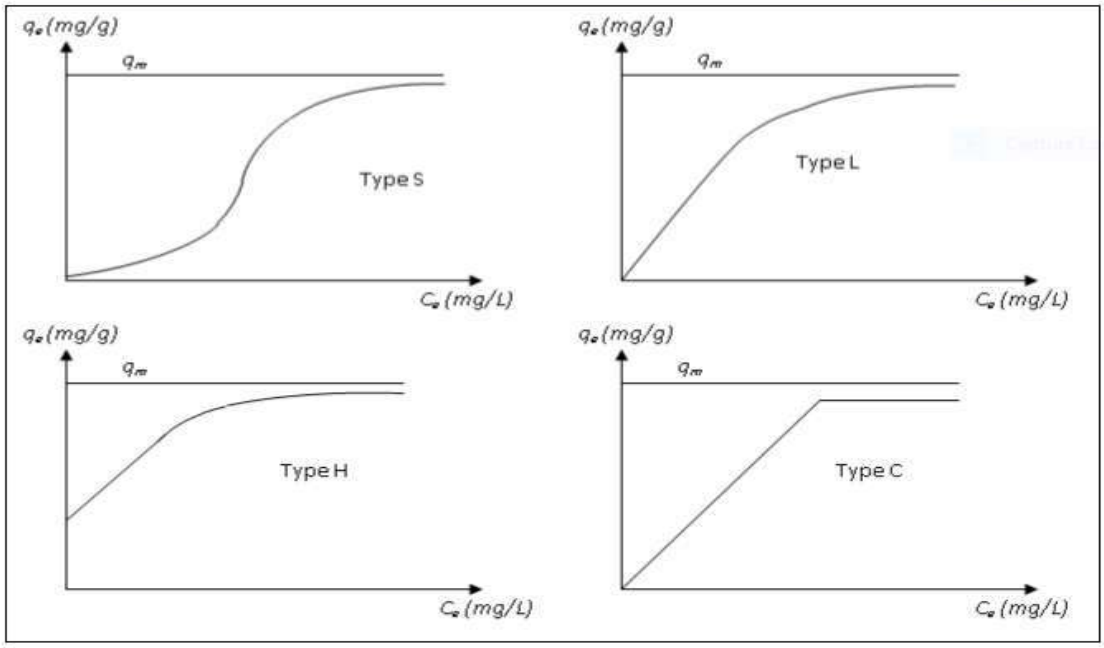


Figure : I.2 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide. **[1]**

I .7.2. Les équations des isothermes d'adsorption :

- **Equation de FRENDLICH : [8]**

Dans le cas des solutions diluées, l'adsorption du soluté suit dans de nombreux cas l'équation de FRENDLICH, l'isotherme de FRENDLICH stipule que la quantité de soluté adsorbée par une masse d'adsorbant donnée est fonction de la concentration de la solution à l'équilibre et repose sur l'équation empirique suivante

$$\frac{x}{m} = k\, c^{\,1/n} \qquad \textbf{(1.4)}$$

Ou k et n sont des constantes de Freundlich, fonction de la température et de la nature de l'adsorbat et l'adsorbant.

Ce modèle est très variable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car x croit sans limite si c croit. L'équation de FRENDLICH est cependant plus utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\text{Ln}\,\frac{x}{m} = \ln k + \frac{1}{n}\ln c \qquad \textbf{(1.5)}$$

Ou : x : masse en gramme de substance adsorbée

m : masse en gramme de substance adsorbante

$\frac{x}{m}$: La capacité d'adsorption en mg. g-1

c : Concentration résiduelle du soluté en solution a l'équilibre (mg/l).

- **Equation de LANGMUIR :**

LANGMUIR considère l'adsorption comme un phénomène chimique et sa théorie repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- L'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminés dont on ne connait pas la nature physique.
- Une seule couche moléculaire se forme sur le solide.
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles
- Le nombre de sites d'adsorption ne varie pas avec la température et ne dépend pas de taux de recouvrement de la surface

L'équation est de la forme suivante :

$$\frac{\mathbf{x}}{\mathbf{m}} = \mathbf{q}_{\mathbf{max}} \frac{\boldsymbol{k\,c}}{\mathbf{1}+\boldsymbol{k\,c}} \qquad \textbf{(1.6)}$$

X : la concentration de l'adsorbat présente à la surface

m : la masse d'adsorbant

q_{max} : capacité maximale d'adsorption correspondante a l'occupation de tous les sites disponibles (mg / g)

k : constante relative à l'énergie d'adsorption

c : la concentration à l'équilibre dans la phase liquide

- **Equation de B . E. T (BRUNAUER – EMMET - TELLER) : [8]**

C'est une équation destinée à décrire les isothermes d'adsorption en multicouches.

Elle repose sur les hypothèses suivantes :

-plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant

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

L'isotherme B. E. T a peu d'application en phase aqueuse, il sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par l'azote gazeux :

$$\frac{X}{m} = \frac{k\ c\ x0}{(Cs-C)[1+(k-1)\frac{C}{Cs}} \qquad (1.7)$$

Ou x_0 : masse d'impuretés adsorbées par la première couche par unité de masse d'adsorbant

C_s : concentration de saturation

k : coefficient déterminé empiriquement

I .7.3. Différents types d'adsorbants : [7]

On distingue cinq grands types d'adsorbants : Les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles. 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.

I .7.3. 1 Les adsorbants : [2]

Les adsorbants sont des solides sous forme poreuse granulés ou en poudre. Cependant, les meilleurs adsorbants sont ceux possédant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) qui peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants sont de nature organique (végétale ou animale) ou bien de nature minerale.ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation pour augmenter leur porosité, en général, les adsorbants ont une période d'utilisation limite et deviennent saturés après un certain temps. Alors leur régénération devient nécessaire, elle a pour but d'éliminer de la structure poreuse les composés préalablement adsorbés.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles sont les suivants :

Adsorbant à faible Capacité : On peut citer la scorie, les cendres ainsi que les argiles. Ces solides ne sont pas régénérables. L'adsorbant le plus utilisé dans cette classe est l'argile **[9].**

Adsorbants à haute Capacités : Dans cette classe, on distingue les différentes marques de charbon actif, les gels de silice, les résines synthétiques macroporeuses et autre solide. Tous ces adsorbants sont régénérables **[9].**

- **Charbons actifs :**

  Le charbon actif est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques µm de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique. Sur le tableau **I.2** sont regroupées quelques caractéristiques des charbons activés : **[10].**

Tableau I.2 : Principales caractéristiques du charbon activé **[10].**

Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55 -1,05mm Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m^2/g. Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace.
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.

- **Les adsorbants Minéraux :**

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisée.

Les zéolithes : **[7].**

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux

Les argiles activées : [3].

Les argiles sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes ,mais de structure cristalline differente. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbant.utilisées surtout pour le séchage**.**

Les alumines activées : [9].

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du tri hydroxyde d'alumines $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative Al_2O_3, 0.5 H_2O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par

liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m^2/g.

Les gels de silice : [9].

Les gels de silice sont sous forme de grain durs et poreux, préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements SiOH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de silice : microporeux, assez hydrophiles, et macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m^2 /g .

Tamis moléculaire : [3].

Les tamis moleculaires appartiennent à la famille de minéraux connue sous le nom de zéolithes, du groupe des alumino-silicates cristallins, cette structure cristaline consiste essentiellement en un squelette tridimentionnel de tetraédres de SiO_4 et d' AlO_4, relié entre eux par la mise en commun d'atomes d'oxygene.

Les tamis moléculaires permettent la séparation des molécules d'un mélange d'après leur taille et leur formes.

I.8. Quelques techniques utilisées dans l'adsorption :

I .8.1. La photocatalyse : [3].

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photo catalyse a pris un essor considérable. Aujourd'hui la photo catalyse 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 polluants, l'intégrité de l'environnement.

I .8.2. La coagulation : [3].

Les suspensions colloïdales sont pratiquement impossibles à décanter sous l'effet naturel de la gravité. La stabilité de ces suspensions est liée à des charges électriques de mêmes signes qui rend leur décantation impossible sans adjuvant. L'ajout de réactifs chimiquesques permet de neutraliser les charges électriques et favoriser ainsi l'agglomération des colloïdes **[11],**donc La coagulation est le phénoméne de

distabilisation des particules colloidales, en effet le produit utilisé pour cette neutralisation est appelé : coagulant. Les coagulants les plus enployés dans la pratique se limitent au : sulfates 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 ferriques $Fe_2(SO_4)_3$. 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.

I .8.3. La Floculation : [3].

L'ajout d'un floculant organique (polymère de synthèse) permet l'agglomération des flocs, augmentant ainsi leur taille et leur vitesse de séparation (décantation ou flottation) **[11],**

On peut distinguer les floculants par leur nature (minerale ou organique), leur origine(synyhétique ou naturelle) et le signe de leur charge électrique (anionique, cationique, non ionique).Parmi les floculants, on peut citer les floculants mineraux et organiques.

La silice activée : actuellement c'est lui qui peut donner les meilleurs resultats, principalement si on l'utilise conjointement avec du sulfate d'aluminium.

Les autres floculants : on peut citer, certains argiles, le carbonate de calcium précipité, le charbon actif en poudre, le sable fin …..etc.

Les floculants organiques : certains sont fabriqués à partir de produits naturels : ce sont les alginates (extrait d'algues), les amidons (extraits de graines végétales), cerains dérivés de la cellulose, certaines gommes……etc.

I .8.4. Electrocoagulation : [3].

C'est un procédé électrochimique d'oxydation indirecte dans lequel un réactif redox dissous existe ou est généré a partir de l'électrolyte ou a partir de la phase de

l'électrode dans le but de participer a la réaction de coagulation. Durant le phénomène de la coagulation, le coagulant est en général ajouté sous forme de substances chimiques adéquates. L'ors du procédé d'électrocoagulation, le coagulant est généré in situ par oxydation électrolytique d'une anode solide appropriée. L'électrocoagulation (EC) est une technologie qui résulte de l'interaction de trois technologies fondamentales qui sont : l'électrochimie, la coagulation, et la flottation. Elle est basée sur le fait que la stabilité des colloïdes, suspensions et émulsions, est influencée par les charges électriques. Elle se réfère a la production électrochimique d'agents déstabilisants qui provoque la neutralisation de la charge en vue de la réduction des polluants.

- **Le principe :**

le procédé d'eléctrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles.Il s'agit d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux éléctrodes (fer ou aluminium) immergées dans un éléctrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3}), susceptible de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation –floculation des polluants que l'on souhaite eliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent. Le champ éléctrique créé un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matiéres en suspension sous forme de flocs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) . les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations.elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphéres à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube. Ces éléctrodes peuvent étre constituées de divers métaux qui sont choisis de maniére a optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux utilisés sont le fer et l'aluminium

L'EC consomme de l'energie éléctrique essentielement pour dissoudre l'annode sacrifiée

I .9. Conclusion:

Dans ce chapitre, quelques notions fondamentales sur le phénomène d'adsorption avec la citation de quelques types d'adsorption rencontrés ont été revues aussi, nous avons passé en revue des équations d'isothermes et les propriétés physicochimiques correspondantes, en relation avec notre travail. Enfin, les différents types d'adsorbants avec leurs caractéristiques ont été traités.

CHAPITRE 2 :

Les Adsorbants

II.les adsorbants :

II.1 Description botanique du laurier : [12].

Très présent dans les régions méditerranéennes, le laurier appartient à la famille des lauracées. Il s'agit d'un arbuste dont l'envergure n'est pas si modeste puisqu'il peut aisément atteindre 10 m de hauteur et plusieurs mètres de largeur. Le laurier possède des feuilles, dont la forme est dite "lancéolée" (en fer de lance), des fleurs jaunes, parfois presque blanches, ainsi que de petites baies.

Nom scientifique : Laurusnobilis

Noms communs : laurier, laurier-sauce, laurier d'Apollon

Noms anglais : bay ,baylaurel

Classification botanique : famille des lauracées (Lauraceae)



Figure II.1:laurusnobilis

II.1.1Composition du laurier :

- **Parties utilisées :**

Les feuilles et les baies du laurier sont utilisées en phytothérapie**.**

- **Principes actifs :**

Le laurier renferme environ 3% d'essence végétale, c'est-à-dire d'huile essentielle pure. Les alcaloïdes isoquinoléiques qu'il contient sont ordinairement prisés en

pharmacologie. Enfin, les lactones sesquiterpéniques sont connues pour leurs vertus anti-inflammatoires.

Composition chimique du laurier : [13].

Tableau II.1 : Composition chimique du laurier

Valeurs nutritionnelles pour une portion de 100 g de laurier	
Protéines	7,61 g
Lipides	8,36 g
Glucides	74,97 g
Cendres	3,62 g
Alcool	0
Eau	5,44 g
Fibres	26,3 g
Acide alpha linolenique	1,05 g

Tableau II.2 : Composition chimique du laurier

V i t a m i n e s	
Vitamine C	46,5 mg
Vitamine B_1	0,009 mg
Vitamine B_2	0,421 mg
Vitamine B_3	3,40017 NE
Vitamine B_6	1,74 mg
Vitamine A et provitamine A	309 µg
Equivalent de folate alimentaire	180 µg

Tableau II.3 : Composition chimique du laurier

Minéraux et oligo -éléments	
Calcium	834 mg
Fer	43 mg
Magnésium	120 mg
Phosphore	113 mg
Potassium	529 mg
Sodium	23 mg
Zinc	3,7 mg
Cuivre	0,416 mg
Manganèse	8,167 mg
Sélénium	2,8 µg

- **La feuille de laurier est bénéfique pour le système digestif : [14].**

Laurier stimule l'appétit et possède par conséquent, une vertu apéritive.Grâce à ses effets stimulants le système immunitaire, antiviral, antibactérien, antifongique très puissant, le laurier est conseillé pour les personnes souffrantes de troubles digestifs comme les ballonnements, les flatulences, le dérèglement de la flore intestinale, les gênes buccales et les douleurs articulaires. Ainsi, ces feuilles sèches permettent de fabriquer de la tisane qui permet de faciliter la digestion et de réduire lesspasmes et les flatulences.

Contrairement à d'autres plantes, il n'existe aucune interaction avec des médicaments ni de contre-indication particulière. Il est cependant nécessaire d'éviter le surdosage. En effet, le laurier a des effets vomitifs s'il est consommé en trop grosses quantités.

- **Un remède naturel contre le diabète et les affections respiratoires :**

Une étude réalisée en 2009 a démontré que la consommation **:** la consommation régulière du laurier de 1 à 3 grammes de feuilles de laurier par jour durant 1 mois diminuait la glycémie et le cholestérol.

D'autres bienfaits sont attribués au laurier, qui possède notamment des propriétés antiseptiques, antifongiques et antibactériennes. Il est également connu pour faire baisser la fièvre et est préconisé pour soigner les rhumes, sinusites et certaines toux nécessitant d'expectorer**.**

- **Contre les rhumatismes :**

En usage externe on apprécie le laurier pour ces vertus anti inflammatoire**.** L'huile extrais de laurier redonne de l'énergie, soigne les mycoses, l'acné, le panaris.et en mélange à de l'huile d'amande douce comme huile de massage calme et soulage les arthrites, les rhumatismes, les entorses.

Les feuilles de laurier permettent de lutter contre la fatigue. Il a des bienfaits contre l'anxiété, l'hypersensibilité. Son huile en mélange à de l'huile d'amande douce comme huile de massage calme les contractures et les douleurs musculaires

- **Lutter contre le cancer : [15].**

Des études suggèrent que les avantages de la feuille de laurier peuvent inclure la capacité d'aider à combattre le cancer. Une recherche publiée dans Nutrition and Cancer a révélé que la feuille de laurier peut fournir une protection contre le cancer du côlon. D'autres études supplémentaires ont montré que la feuille de laurier peut fonctionner comme un agent naturel potentiel pour le traitement du cancer du sein

- **Autres indications thérapeutiques :**

Le laurier est très efficace dans la gestion du stress. L'huile contenue dans ses feuilles a un effet apaisant. Elle diminue la pression artérielle, favorise le sommeil et détend les muscles du corps.

-Diurétique naturel, les feuilles de l'arbuste favorise l'élimination des toxines du fait de ses propriétés bactéricides. Contre les infections urinaires et dentaires **[16].**

II.2Description botanique du pin sylvestre : [17].

Le pin sylvestre est un arbre de 20 à 40 mètres de haut issu de la famille des pinacées. Ce conifère est originaire d'Europe (France et Norvège) et d'Asie, toutes les parties de ce conifères sont utiles et bienfaisantes : on extrait l'huile essentielle de ses feuilles vert sombre, qui sont des aiguilles allongées, la résine et la sève de son tronc. Tandis que Les écorces fournissent des antioxydants et les graines une huile aux vertus réparatrices, La cime, pyramidale à l'état jeune, s'étale dans le temps pour donner Les cônes fructifères « pommes de pin » ou encore appelés les bourgeons qui sont formés d'écailles ligneuses en s'ouvrant libèreront les graines, ont eux même des bienfaits. Cet arbre peut vivre jusqu'à 500 ans.

Nom scientifique :*Pinus sylvestris* **[18].**

Noms communs : pin du Nord, pin de Riga, pin sauvage,

Pin sylvestre, pin de Russie, pin commun

Noms anglais :*fir-tree ,scotch pine , scotch fir*

Classification botanique : famille des pinacées (*Pinaceae*)

Description des fruits :[19].

Son fruit, le cône, a une forme ovoïde aiguë, pointue et incurvée.

Petit cônedʼun ovoïde ; grossit la deuxième, année pour devenir ovoïde-conique à base tronquée.

Pue ou pas dissymétrique, porté par un court pédoncule, il possède des écailles plates, parfois légèrement proéminentes, avec un ombilic brun pales. Ils sont formés dʼécailles qui se terminent par un écusson convexe pyramidal généralement plat et parfois prolongé par un éperon, caréné en travers, portant au centre un mamelon obtus. Les écailles sont très épaisses au sommet ; elles sʼouvrent à maturité et tombent au pied de lʼarbre

Déhiscent, caduc et de petite dimension (4 à 8 cm de long et 2 à 4 cm de large), le cône est de couleur brune ou noirâtre

Les cônes sont pendants : le cône se présente toujours orienté vers le bas. Les pommes de pin sont dressées ou étalées.

Les cônes poussent isolés ou groupés par deux ou trois



Figure II.2: Le cône de pin à partir De la deuxième année



Figure II.3: Ouverture du cône



Figure II.4: Le cône murs

II.2.1Vertus thérapeutiques :[20].

Le pin sylvestre est un arbre aux vertus antiseptiques et décongestionnantes. Il agit particulièrement sur les voies respiratoires, notamment en tant que fluidifiant. Son utilisation est indiquée dans le traitement de la toux, du rhume, de la sinusite, de la pharyngite, de la rhinite, bronchite, Le pin sylvestre est enregistré sur la liste médicinale de la pharmacopée française. Le pin est également efficace pour soulager les douleurs rhumatismales ou celles causées par l'arthrite Il a encore prouvé son utilité dans le traitement des infections urinaires en associant des propriétés antiseptiques et diurétiques

- Le pin est particulièrement indiqué pour soigner des maladies d'origine nerveuse, des troubles névralgiques et rhumatismaux, ainsi que les plais rebelles **[21].**

-Le pycnogenol : cette substance extraite d'écorce de pin, On lui prête des vertus veinotoniques, anti-inflammatoires et plus globalement **anti-âge**. Il protège en effet l'organisme et la peau des radicaux libres liés aux UV, au stress ou au tabac **[22].**

-Les bourgeons de pin sont recommandés pour lutter contre la fatigue.

-L'huile essentielle de térébenthine a une autre propriété étonnante : elle renferme **des molécules capables de se lier à l'oxygène** pour le capter et le relarguer. Ainsi, cette huile essentielle transporte l'oxygène pour mieux l'apporter à nos cellules.

II.2.2 Précautions d'emploi et contre-indications : [20].

L'utilisation du pin sylvestre est déconseillée aux femmes enceintes ou qui allaitent.

II .2.3 Effets secondaires indésirables : [20].

Peu d'effets secondaires sont recensés pour le pin sylvestre, à l'exception d'un risque d'irritation cutanée.

II.3 Préparation des adsorbants :

II.3.1 Charbon actifs :

Les charbons actifs sont, de loin, les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Ils sont préparés à partir de matériaux carbonés de nature minérale ou organique, carbonisés et activés **[4].**

L'expérience montre que la plupart des molécules organiques se fixent aux surface des charbons actifs, les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires, de très faible masse molaire (alcools simple, premiers acides organiques…). En revanche, les molécules peu polaires, génératrices de goût et d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont, pour des raisons différentes, bien adsorbées sur les charbons **[10];** Ces charbons actifs présentant un très haut degré de porosité associée à une surface spécifique élevée (700 - 1500 m^2/g). Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles **[6]**.

II.3.1.1Choix du matériau d'origine (précurseurs) :[6].

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procèdes pétroliers. Nous pouvons aussi citer comme autres exemples l'utilisation de résidus de la fabrication du café ou de la pyrolyse de boues activées. L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets. La nature du matériau de départ, ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores

II.3.1.2Précurseurs d'origine végétale (Biomasse) :[6].

Le charbon actif peut être préparé à partir de sources carbonées fossiles diverses, charbon et résidus de son extraction (coke) par exemple, mais aussi à partir de

ressources renouvelables, en particulier la biomasse issue de déchets agricoles Par exemple, des charbons actifs ont été préparés à partir des restes de cultures vivrières, ou des déchets produits par des scieries, L'utilisation de tels précurseurs a pour but la valorisation de résidus des productions agricoles, fournissant une source de matière première renouvelable.

Environ 50% des charbons actifs utilisés dans la pratique industrielle sont des charbons actifs issus d'origine botanique (les noyaux de fruits : noyaux d'olives, de pêches ou d'abricot) Les déchets agricoles lignocellulosiques (substances organiques et inorganiques) contiennent des valeurs élevées en carbone, sont considérés comme une bonne source de production du charbon actif.

Les propriétés telles que la structure poreuse et la nature chimique du charbon actif sont données en fonction des matériaux précurseurs utilisés au moment de la production. Notamment, plus haute est la densité (environ 1.4 kg/L) et plus large la quantité de matière volatile (environ 60 % du matériau), plus il y aura donc de force mécanique et le volume poreux sera plus grand. Ces deux propriétés préviennent l'émiettement du matériau pendant son utilisation. Par exemple, la noix de coco, les noyaux des fruits, et la noix produisent des charbons granulaires rigides avec un large volume poreux. Les charbons produits à partir du bois sont connus pour leur grande variabilité dans la taille des pores et leur grand pourcentage en mésopores et macropores.

De nos jours le lignite, la tourbe et le coke sont des sources souvent utilisées pour préparer de charbon actif en raison de leur disponibilité et leur prix attrayant. Le matériau fossile jeune comme la tourbe et le matériau provenant des végétaux comme la noix de coco, le noyau d'abricot et la noix d'amande peuvent être activés facilement donnant des produits de haute qualité avec des surfaces assez importantes. Des matériaux comme l'anthracite ont un grand contenu de carbone 90%, tandis que pour le matériau basé sur le bois, son contenu de carbone est de 40 %.

II.3.2 Procèdes de fabrication du charbon actif :[10].

•la première étape consiste à faire le lavage, le séchage de la matière première et enfin le broyage.

•la deuxième consiste à faire la carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 600 °C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles.

• Et enfin l'activation est obtenue par une oxydation ménagée à une température de 400 °C environ. Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO2) et la vapeur d'eau (H_2O) à des températures élevées. Le produit final possédera un ensemble de paramètres, au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface, essentiels dans le processus d'adsorption.

II.3.3 Carbonisation : [6].

Les résidus de production agricole doivent subir un traitement supplémentaire de façon à transformer la matière organique en graphite. Ceci se fait à l'aide d'une étape de « carbonisation ».

La carbonisation est la décomposition thermique des matières organique carbonées sous vide ou sous atmosphère inerte dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées comprises entre 600 et 800 °C pour obtenir un solide amorphe riche en carbone. La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Pour finir, la carbonisation est un processus durant lequel les matériaux de départ vont êtres modifiés comme suit :

-Enrichissement du carbone et perte des composés volatils; lors de cette étape les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés et le matériau devient plus riche en carbone.

- Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des volatiles.

- Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et de cette manière créer un solide rigide.

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné « carbonisât », avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation, de cette façon le carbonisât devient un « charbon activé ».

II.3.3 .1: Décomposition thermique des matériaux végétaux) : la pyrolyse [6].

Il a été montré par Tang et Bacon que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine subissent une décomposition thermique dans un domaine de températures bien défini. Avec l'utilisation de techniques telles que la spectroscopie d'absorption, la diffraction des rayons X (RX), l'analyse thermogravimétrique, l'étude de l'évolution des gaz pendant la décomposition thermique ainsi que l'étude des propriétés physiques, ces auteurs ont postulé un mécanisme de conversion de la cellulose en carbone. Ce mécanisme consiste en quatre étapes successives :

- la désorption de l'eau adsorbée à partir de 150 °C ;

- la perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 °C et 300 °C ;

- la rupture des chaînes ou dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-C entre 240 et 400 °C

- l'aromatisation à partir de 400°C, qui aboutit à la formation des couches de type graphitique.

Tang et Bacon ont simplifié le mécanisme et toujours travaillé avec des vitesses de chauffage assez douces. Cependant, nous pouvons admettre que la décomposition thermique des végétaux est le résultat de la décomposition séparée de chacun de ses composants. On peut donc suivre ce processus par trois grandes étapes : décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260 °C, suivie par celle de la cellulose entre 240 et 350 °C et finalement la dégradation de la lignine entre 280 et 500 °C

II.4 Activation : [6].

Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m^2/g). Donc le charbon non traité n'a pas de propriétés absorbantes particulièrement intéressantes. Par contre, s'il subit un traitement adapté, les modifications de la physique et de la chimie de surface lui octroient de nouvelles caractéristiques, le terme « charbon actif » prend alors tout son sens.

La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation qui constitue la deuxième étape et dont le but est d'augmenter le volume des pores. L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation), et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont a l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » de type graphitique. L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon actif. Il existe deux voies d'activation sont couramment employées :

- **Activation physique : [6].**
  Cette activation consiste en une oxydation thermique du charbon obtenu (carbonisât) à haute température (750 à 1000 °C) pendant 24 à 72 h en présence d'un gaz faiblement oxydant tel que la vapeur d'eau, le CO2, l'air ou des mélanges de ces gaz injectés sous pression (procédé d'oxydation contrôlée), qui va donner naissance à la microporosité permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres, augmentant de façon très importante sa surface spécifique et son pouvoir d'adsorption.

- **Activation chimique : [6].**

L'activation chimiqueest un autre procédé d'obtention des charbons actifs. La matière première est généralement le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, sulfure de potassium …) favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale. Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400 °C et 800 °C (des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus) à l'abri de l'air, puis éliminé par lavage et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. 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. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur. La surface spécifique est la surface des pores.

Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 m^2/g. Notons que ce sont essentiellement les micros et mésopores qui créent de la surface. La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules. Connaissant le diamètre d'une molécule et donc sa surface, on déduit la surface d'adsorption.

II.4.1 Transformations chimiques et physico-chimiques intervenant dans l'activation :

On entend par charbons activés les matériaux carbonés possédant une porosité bien développée et une accessibilité à la structure interne du pore. En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « burn-off ».

Burn-off (%) = (masse initiale - masse finale) / (masse initiale) × 100 **(2.1)**

Le taux de « burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation **[6].**

II.5Propriétés physiques :

II.5.1 Texture du charbon actif :

II.5.1.1 Structure poreuse : [6]

Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique) jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption. Dans un charbon activé on peut trouver des pores de différentes tailles en même temps. La classification des pores proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'IUPAC : *union internationale de la chimie pure et appliquée*. Elle est fondée sur leurs tailles. La porosité est classifiée de la manière suivante : trois catégories de pores ont été définies : micropores, mésopores (ou pores de transition) et macropores (Figure: II.5)

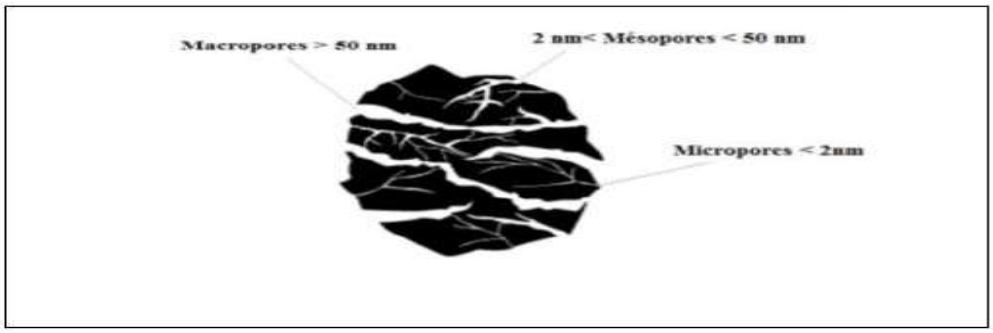


Figure II.5 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif.

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.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption.

- **Les micropores** : déterminent pratiquement la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95%), qui est offerte à l'adsorption

- **Les mésopores** : favorisent la transition du fluide et les micropores sont les sites d'adsorption.
- **Les macropores** : permettant au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif .

Tableau : II.4 Répartition des pores d'un charbon actif **[6].**

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm^3/g)	Surface spécifique (m^2/g)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

II.5.1.2 Structure chimique à la surface du charbon actif : [4].

Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (Figure II.6). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs.

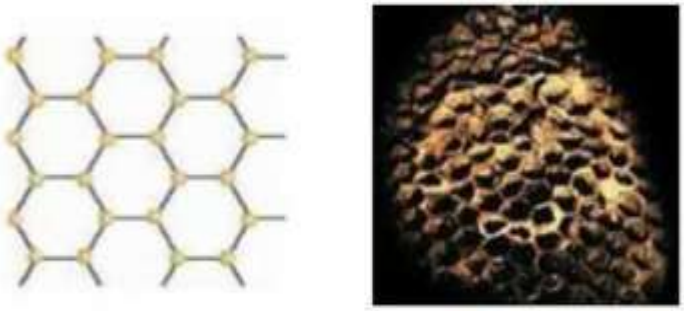


Figure: II.6 Une feuille de graphène.

En effet L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que la structure du charbon actif est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène…) dans le réseau cristallin [Smisek, 1970 ; De Laat 1988; Cookson, 1978]. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [Snoyink, 1967; Matson, 1971] **[7].**

II.6 Propriétés superficielles du charbon actif : [7].

Comme il a été suggéré précédemment, l'existence d'hétéroatomes dans la structure cristalline a engendré la formation de divers groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant et des procédés d'activation [Cookson, 1978; De Laat, 1988]. Ce sont donc ces groupements qui feront apparaître soient les propriétés acides du charbon (type L), soient les propriétés basiques (type H). Les techniques spectrales (IR), polarographiques et titrimétriques ont permis de caractériser les fonctions acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles (de type quinoniques) et les lactones sont les plus courants. [Cookson, 1978; De Laat, 1988]. Ces groupements de surface interviennent en particulier sur le caractère hydrophile du charbon actif et sur son potentiel électrocinétique **[6].**

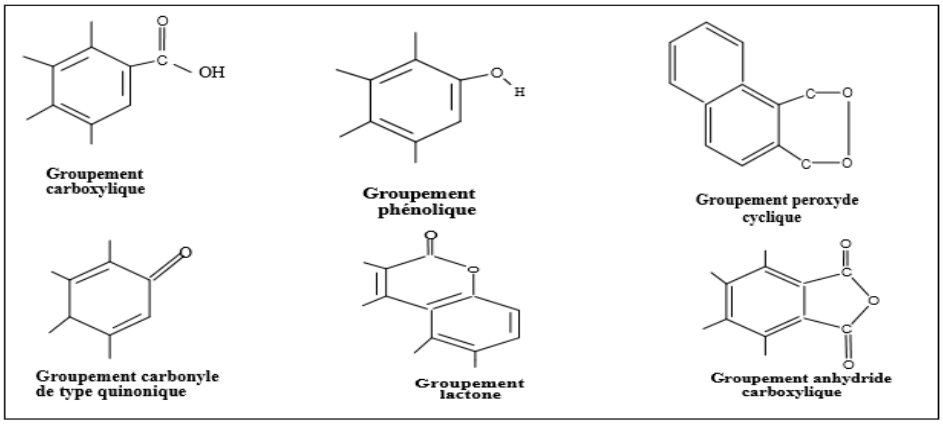


Figure: II.7 : Principaux groupements fonctionnels oxygénés de la surface du charbon actif

II.7 Composition globale du charbon actif: [6].

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres éléments (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, …) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du CA. La partie inorganique (les minéraux) du charbon actif, (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du CA et l'adsorbat. Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation et être aussi à l'origine des propriétés catalytiques du charbon actif en oxydation de polluants. L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S…) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines…) situés aux extrémités des unités polyaromatiques constituant le charbon actif. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du CA et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution.

II.7.1 Fonctions de surface : [10].

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou

neutres. Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments comme l'hydrogène et oxygène se fixent en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air. Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique. Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques, il y a deux grands types d'interactions qui rentrent en jeu : les interactions électroniques (interactions π-π,…) et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur la fibre. La réactivité de surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants.

II.7.2Les différentes formes du charbon actif :

- **Le charbon actif en poudre (CAP) : [3,4]**

Le charbon actif en poudre (CAP) se présente sous forme de particules de dimensions très fine comprise entre10 à 50 µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm, sa masse volumique varie suivant la fluidisation et le tassement du matériau, elle varie entre 200 et 600 Kg.m-3, Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques, il est particulièrement efficace pour améliorer les qualités organoleptiques des eaux par l'élimination des matières organiques responsables de gout, d'odeur et de couleur. Il est donc surtout utilisé pour lutter contre des pollutions légères et/ou de courte durée Néanmoins, il représente un traitement de sécurité appréciable pour faire face à une pollution accidentelle. Il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau.



Figure II.8 : Charbon actif en poudre

- **Charbon actif en grain (CAG) : [3,23].**

  La forme granulaire du charbon actif (CAG) est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, 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 aux charbons en grains et en poudre, Moreno-Castilla, (1995).

  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. Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en grain (CAG). Sa cinétique d'adsorption est très rapide. Mais le charbon actif en grain est généralement le plus préféré car il peut être facilement séparé de l'eau après utilisation.



Figure II.9 : charbon actif en grain

- **Charbon actif extrudé : [3]**.

Il est fabriqué différemment des charbons actifs en poudre ou en grain car la matière première carbonée est finement broyée ensuite soumise à une oxydation partielle sous air. Un liant est ajouté a cette poudre afin d'obtenir une pate qui par un dispositif d'extrusion produit des extrudés cylindriques de diamètre entre 0.8 et 5 mm et une longueur de 10 mm.

Il est plutôt utilisé pour traiter les gaz. Sa structure permet de limiter les pertes de charge lors du passage du gaz à travers le lit. Il contient peu de poussières et possède une forte résistance mécanique. **[24].**



Figure II.10: charbon actif extrudé

II.8 Caractéristiques physique : [24].

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif et de déterminer ses conditions d'utilisation. Ils sont détaillés ci-dessous.

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

Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 classes:

Micropore < 1nm (1nm=10^{-9} m)

Mesopore 1 – 25 nm

Macropore> 25nm

Le volume poreux total des charbons actifs est de 0,5 à 1 cm^3.g-1 (50 à 70% en volume)

- **La surface spécifique** :

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse (m^2/g) pour un charbon actif Elle représente la surface des pores. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 m².g-1. Ce sont essentiellement les micropores et mésopores qui créent de la surface. La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface.

- **La taille des grains** :

Elle conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide) et la perte de charge à travers le lit.

- **La dureté** : Elle représente la résistance au tassement, à la friction et aux vibrations pendant la phase de lavage. C'est un facteur important pour indiquer si l'intégrité physique du CAP est maintenue lors d'un rétro lavage. Il dépend de la matière première et du niveau d'activation.
- **La teneur en cendres** :

  Elle représente la partie inorganique, inerte, constituées de sels de calcium et d'oxyde métalliques qui peut gêner la mise en place du charbon. La teneur en cendres du charbon actif appliqué au traitement de l'eau devra être la plus basse possible, surtout si l'eau est dure, et en aucun cas, dépasser 10%. (RICHARD Y., 1970s). Ce taux de cendre peut augmenter si le charbon actif est régénéré.
- **La densité :**

  Plus le charbon est activé, plus il est léger. La densité indique le niveau d'activation du charbon actif. Elle conditionne l'efficacité des traitements et c'est également un élément déterminant de son prix. La densité du charbon actif utilisé pour le traitement de l'eau est en général comprise entre 0.20 et 0.55 g/cm3.

L'expérience montre que quand la densité est supérieure à 0.35 g/cm3, le lit du charbon actif fonctionne mieux. (RICHARD Y., 1970s)

- **Indice d'iode :**

La performance du charbon actif est évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode, prise comme substance de référence. L'indice est proportionnel au nombre de micropores. Plus il est grand, meilleur est le niveau d'activation et donc meilleure sera la capacité d'adsorption.

II.9Régénération :

Le charbon actif présente l'avantage d'être régénéré. Il existe trois méthodes de régénération

II.9.1Régénération thermique : [3].

La régénération thermique est une désorption accélérée par un traitement thermique à haute température (700 à 1000) en présence de gaz inertes ou oxydant (vapeur d'eau ou $CO_{2)}$, c'est laméthode de régénération la plus largement utilisée. En raison de son efficacité, Cependant Ce procédéest très coûteux car il nécessite l'achat de fours (four à soles étagées ou four rotatif), et son rendement en masse est faible avecdes pertesde l'ordre de 10 à15%.qu'il faut remplacer par de nouveaux charbon actifs. L'objectif est de restaurer au maximum le réseau poreux et d'altérer le moins possible les propriétés physico-chimiques de surface des charbons activés.

Le principe repose sur le transfert des polluants en phase gazeuse, deux étapes sont généralement utilisées dans la régénération thermique

-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.Les procédés thermiques sont présentés selon la composition des gaz ; avec ou sans agent oxydant.

II.9.2 Régénération chimique : [3, 24]

La régénération chimique emploie un vaste panel de réactifs, c'est la méthode la plus courante après la régénération thermique, elleest utilisé à une température de 100 °C et avec un pH élevé. L'avantagede cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbons (environ 1%).Elle peut aussi êtreappliquée à des charbons non régénérables thermiquement. Ce type de régénération est particulièrement intéressant pour les charbonsutilisés dans le traitement des effluents industriels. Par contre, il ne semble pas très intéressant pour les eaux potables en raisondestraces de solvant qui subsistent et qui peuvent donner à l'eau une légère saveur. (RICHARD Y., 1970s), cette méthode a été mise en place pour réduire les couts énergétiques et améliorer le rendement de la méthode thermique.

II.9.3. Régénération biologique : [24]

Elle utilise la capacité épuratoire de la vie microbienne installée dans les lits du charbon actif. Celle-ci peut éventuellement être stimulée par aération et addition de substances nutritives. Ce procédé reste cependant d'un intérêt limité car il n'est utilisable que pour des charbons saturés en substances biodégradables, ce qui est rarement le cas en eau potable. Par ailleurs, une bonne partie des produits de la biodégradation restent adsorbés sur le charbon et il faut, après un certain nombre de régénérations biologiques, passer de toutes manières par une réactivation efficace. (Y.RICHARD, 1970s) Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle.

II.10 Conclusion :

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est utilisée pour le traitement de l'eau, de l'air même si les concentrations des fluctuants est extrêmement faibles.Vu la disponibilité des biomasses dans la nature, et la préparation facile de charbons actifs,les résultats efficaces obtenus sur le plan pratique, et en outre leur réutilisations après régénération, les biomasses représentent, en outre, un intérêt économique appréciable, par comparaison avec d'autres méthodes, comme la précipitation, l'osmose inverse….etc , Leur efficacité repose sur le bon choix du biomatériau le plus convenable aux caractères de l'effluent à traiter.

CHAPITRE 3 :

Les effluents industriels

III. Les différents types d'effluents :

III.1. Les eaux usées :

III.1.1Définition et origine : [3, 25].

Une eau usée, appelée encore eau résiduaire ou effluent est une eau qui a subi une détérioration après usage.La pollution des eaux dans son sens le plus large est définie comme « Tout changement défavorable des caractéristiques naturelles (biologiques ou physico-chimiques) dont les causes sont directement ou indirectement en relation avec les activités humaines »

Toutes les activités humaines, qu'elles soient domestiques, industriels, 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 aquatique.

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 entrainent 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.

III.1.2 Les eaux usées domestiques : [26].

Elles proviennent des habitations, et sont généralement véhiculées par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration, ces eaux se caractérisent par leur forte

teneurs en matières organiques, en sel minéraux (azote, phosphore), en détergents et en germes fécaux.

- **Eaux de cuisines :** ce sont les eaux correspondant à la préparation des aliments, aux vaisselles. Elles sont riches en graisse plus ou moins émulsionnées par les détergents
- **Eaux de buanderie :** ce sont les eaux de lavage des locaux, elles contiennent des détergents, des savons plus ou moins émulsionnés avec des graisses.
- **Eaux de vannes :** Ce sont les eaux de toilettes, très riches en matières hydrocarbonés, en azote, et en phosphore, représentent un substrat adapté aux procédés de traitement biologiques, mais elles peuvent contenir des éléments pathogènes (bactéries, virus et parasites divers).

La pollution journalière produite par une personne utilisant 150 à 200 litres est évaluée à : **[3].**

-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
- 04 grammes de phosphores (issus de détergents)
-0,23 grammes 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.1.3Les eaux usées industrielles : [3, 25]

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanalesou commerciales : blanchisserie, restaurant, laboratoire d'analyses médicales, etc.

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques azotées ou phosphorées, elles contiennent également des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures.

Les rejets industriels peuvent suivre trois voies d'assainissement :

- Soit ils sont directement rejetés dans le réseau domestique ;
- Soit ils sont prétraités puis rejetés dans le réseau domestique ;
- Soit ils sont entièrement traités sur place et rejetés dans le milieu naturel.

Dans le cas d'un rejet dans les réseaux domestique, avec ou sans prétraitement, les effluents industriels peuvent fortement modifier la composition des eaux usées. Cette modification est très étroitement liée à l'activité industrielle concernée et peut prendre des formes innombrables. (BAUMONT et al ,2005) **[27].**

III.1.4. Les eaux usées pluviales : [27].

Les eaux pluviales peuvent, elles aussi, constituer une source de pollution importante des cours d'eau, notamment pendant les périodes orageuses. L'eau de pluie se charge d'impuretés au contact de l'air (fumées industrielles), puis, en ruisselant, elle entraine des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huiles de vidange, carburants, résidus de pneus et métaux lourds...) (BONTOUX, 1993).

III.2. Typede polluants : [27].

La composition des eaux usées est extrêmement variable en fonction de leurs origines (Industrielle, domestique, etc.…).Elles peuvent contenir de nombreuses substances, sous forme Solide ou dissoute, ainsi que de nombreux micro –organismes. En fonction de leurs caractéristiques physiques, chimiques, biologiques et du danger sanitaire qu'elles représentent. On distingue quatre catégories : pollution urbaine, domestique, agricole et pollution industrielle.

III.2.1. Pollution domestique : [3].

Due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matière fécales etc.)

III.2.2. Pollution urbaine : [3].

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces entrainent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains 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.

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 détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques.

III.2. 3. Pollution agricole : [3].

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organique 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.2. 3. 1. Utilisation des engrais en agriculture : [3].

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 élevées 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.

III.2. 3. 2. Utilisation des pesticides en agriculture : [3].

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 entraîne la contamination des eaux par des substances toxiques (pesticides). On n'estime que 0.5 à 1% des produits phytosanitaires rejoignent les cours d'eau (Ministère de l'Environnement, 2001).

III.2. 4.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 déchets directement et pour faire refroidir leurs machines (Industrie alimentaire, Industrie agricole, Tannerie et textile, Papeterie, Industrie physique, Industrie chimique, Industrie pétrochimie) **[3].**

III.3. La pollution des eaux et leurs conséquences :

III.3.1. La pollution organique : [26, 3]

Elle est engendrée par le développement des eaux usées domestiques ou des eaux résiduaires provenant des industries textiles, papeteries, industrie de bois, raffineries et d'abattoirs.

Ces matières organiques qui se présentent aussi bien en suspension (particules solides) qu'en solution dans l'eau sont appelées à devenir des polluant lorsqu'elles sont déversées en quantités massives ou de façon répétée dans les espaces limités.

Les matières organiques peuvent être biodégradables c'est –à-dire susceptible d'être détruites par autoépuration grâce aux micro-organismes présents dans l'eau qui se nourrissent de cette pollution, mais entrainent en contrepartie une consommation importante d'oxygène dissous qui engendre la mortalité des poissons par asphyxie, et également un impact sur la qualité de l'eau destinées à la consommation humaines.D'autres matières organiques peuvent être non biodégradables.

III.3.2. La pollution par les matières en suspension (MES) : [3].

Les matières en suspension (MES) comprennent toutes les matières minérales de type sable et organiques de type mucilagineux, qui ne sont pas solubles dans l'eau. Celles-ci 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 entrainer leur mortalité par bouchage des branchies.

Enfin, elles sont à l'origine d'envasement posant ainsi un problème d'entretien des cours d'eaux et le colmatage des frayères perturbe la reproduction des poissons.

III.3.3. La pollution chimique : [26].

La pollution chimique de l'eau devient de nos jours une préoccupation de santé publique, qui prend des formes multiples. Certaines formes de pollution chimiques échappent souvent aux méthodes ordinaires de traitement de l'eau et posent par conséquent des problèmes complexes de pollution. Tant au niveau des eaux de surfaces, qu'au niveau des nappes souterraines. La pollution chimique de l'eau est due essentiellement aux déversements des polluants organiques et des sels de métaux lourds par les unités industrielles. Le plus souvent, ces industries rejettent vers le milieu naturel plusieurs catégories de polluants, dont les plus menaçants sont les métaux lourds.

L'enrichissement des sols pour intensifier l'agriculture, par divers catégories d'engrais et de pesticides, est également à l'origine de la pollution chimique des sources et des nappes souterraines.

Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories :

- Les substances chimiques dites '' indésirables ''
- Les pesticides et produits apparents
- Les substances toxiques
- Les détergents
- les colorants.

III.3.4. La pollution azotée et phosphorée : [3].

Une augmentation de la pollution azotée entraine, 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 industriel représentant 1% des nitrates).

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

III.3.5. La pollution radioactive : [26].

La radioactivité libérée dans l'eau peut provenir d'une radioactivité naturelle (certaines eaux d'origine profonde), ou d'une contamination liée à des retombées atmosphériques (explosion nucléaire), des champs de rayonnement d'origine industrielle ou enfin des contaminations accidentelles de l'eau à partir des rejets des installations des centrales nucléaire.

Les dommages causés par l'accumulation accidentelle de radioéléments dans l'organisme se présentent sous forme de lésions biologiques (irradiation, brulures, cancer,…) et par des répercussions d'ordre génétique grave, en particulier les malformations congénitales parmi la descendance.

III.3.6. La pollution thermique : [26]

Ce type de pollution est causé par les rejets d'eaux chaudes provenant des systèmes de refroidissement des centrales thermiques ou nucléaire en particulier.ces eaux chaudes provoquent la réduction de la teneur en oxygène dissous de l'eau et peut avoir des actions néfastes sur la faune.

III.3.7. La pollution microbienne : [26].

C'est une pollution d'origine humaine et animale, elle est engendrée par les rejets urbains. Elle est dangereuse surtout s'il y'a dans l'eau des microorganismes pathogènes (E- coli, streptocoques fécaux….) qui peuvent être à l'origine des maladies infectieuses.

Les germes pathogènes susceptibles d'être présent dans les eaux usées sont donnés dans le tableau III.1

Tableau III.1 : Germes pathogènes rencontrés dans les eaux usées [**26]**

germes	organismes	maladies
Les bactéries pathogènes	Salmonelles	Typhoïdes
	shigelles	Dysenterie
Entérobactéries	Colibacilles	Tuberculose
	Leptospires	
	Mycobactéries	
Vibrions	Vibrio coma	Choléra
Les virus	Entérovirus	
	Réovirus	Poliomyélite,méningite
	Adénovirus	Affections respiratoire
	Rotavirus	Diarrées
Les parasites	Taenia,ascaris	Lésions viscérales
Les champignons		Eczémas, maladies de la peau

III.4. Traitement des eaux usées :

Les méthodes de traitement des eaux usées sont diverses et peuvent être classées en trois catégories : les traitements primaires, secondaires et tertiaire. 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 **[3].**

III.4.1. 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 lesinstallationspar la suite.Notons qu'on retirealors environ 35% deséléments polluants**.**

Tout d'abord on réalise le dégrillage : on fait passer l'eau à travers des grilles plus ou moins grossières pour récupérertous 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 particulesde taille alors plus petite vont sédimenter (boues primaires) et les graisses, moins densesvont remonter à la surface**.** On va alors retirer les sables par pompage prélever l'écume.

Le traitement primaire au sens strict est un traitement physico-chimique. Il estpossible d'ajouter dans l'eau des agents coagulantset floculants**.** On peut alors récupérer un grand nombre de particules en suspension par décantation ou flottation. (boue physico-chimiques).

Cette étape permet d'éliminer 90% des particules et objets en suspension. Elle est commune à une très grande majorité des stations d'épuration.

Mais il reste alors dans l'eautout ce qui y est dissous: éléments azotés, phosphatés**,** composés actifs et des particules fines **[3].**

Se rajoutent ensuite les traitements secondaires voire tertiaires.

III.4.2. 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. **[3].**

On en distingue différents types :

- **Le lagunage naturel :**

Les eaux usées sont stockées dans des plans d'eau peu profonds : les lagunes. L'activitémicrobienne se fait naturellement : échange avec l'atmosphère, photosynthèse. . .

Des aérateurs peuvent être utiliséspour brasser l'air et optimiser l'activité des bactéries. Ces processus induisent la formation de boues de lagunageau fond des bassins qui sont récupérées.

- **Les boues activées:**

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

- **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 **[3].**

- **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 plusgrande diversité de polluants. En effet, on va alors concentrer les bactéries et ainsi localiser leur action, la rendant plus efficace.

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). **[3].**

III.4.3. 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 di□érents réservoirs avec des bactéries et dans des conditions environnementales di□érentes (di□érence de concentration en dioxygène par exemple). On récupère ensuite les boues lors d'un nouveau passage dans un clarificateur.

Un autre type de traitement que l'on pourrait classer comme tertiaire est le traitement aux UV. On dénature alors des molécules, comme les œstrogènes, sensibles à ces rayons **[3].**

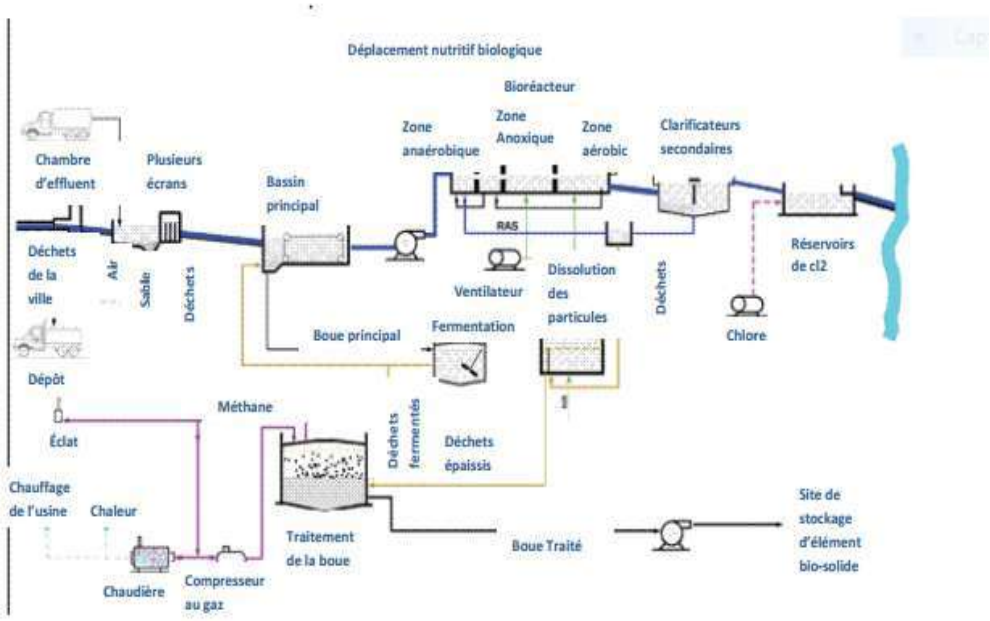


Figure : III.1 Exemple des eaux usées de Saskatoon au Canada schéma d'une station d'épuration

III.5. Paramètre utilisés pour la caractérisation des effluents industriels :

III.5.1 Les paramètres physiques :

Les caractéristiques physiques des eaux résiduaires peuvent altérer le milieu récepteur dans lequel elles se déversent. Ces altérations différent selon les paramètres physiques concernés et portent principalement sur la température, la couleur, l'odeur, les matières décantables et les matières en suspension (MES).

- **La température**. [26] **:** il est indispensable de connaitre la température exacte de l'eau, car c'est un facteur important dans la vie d'un cours d'eau. Un changement de température affecte les diverses propriétés de l'eau. La température joue un rôle dans la solubilité des sels et des gaz en particulier la conductivité électrique et dans les variations du pH

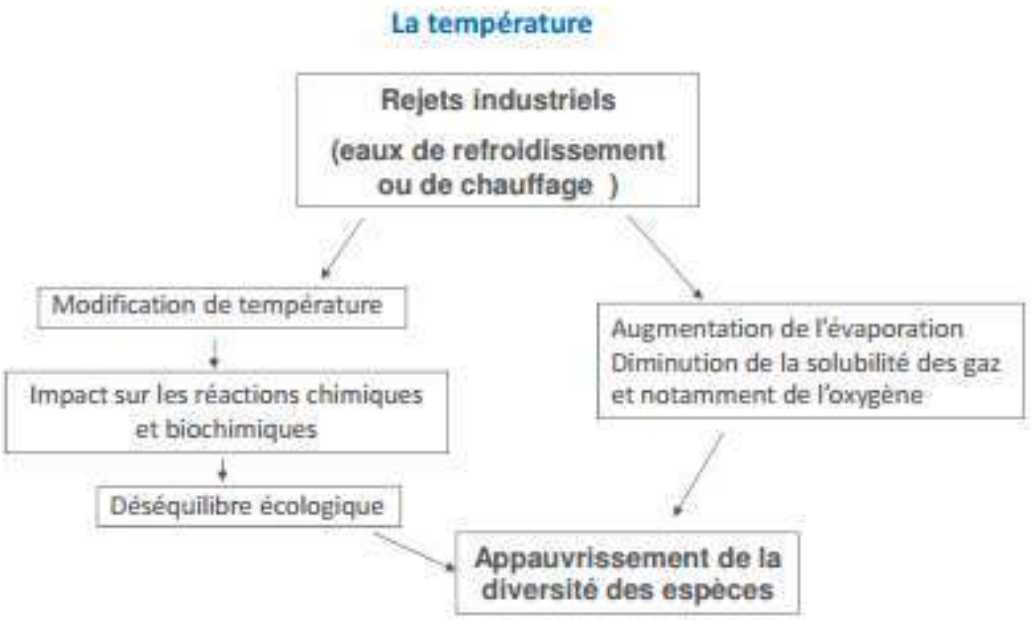


Figure : III.2 l'effet de la température sur la qualité d'eau

- **Les matières en suspension (MES) :**

Sont constituées de matières minérales et de matières organiques, ou matières volatiles en suspension, généralement biodégradables. Les micro-organismes sont le plus souvent adsorbés à leur surface et sont ainsi << transportés >> par les MES. Elles donnent également a l'eau une apparence trouble, une mauvaise odeur cependant, elles œuvrent avoir un intérêt pour l'irrigation des cultures (BAUMONT et al, 2005). Les particules en suspension peuvent, par définition, être éliminées par décantations. C'est une étape simple et efficace pour réduire la charge organique et la teneur en germes pathogènes des eaux usées. Toue fois, un traitement beaucoup plus poussé est généralement requis pour faire face aux risques sanitaires.

La teneur en matières en suspension est obtenue par la pesée après filtration ou centrifugation et séchage à 105°C. Elles sont exprimées en milligramme par litre (mg/l) (Graid, 1984). **[27].**

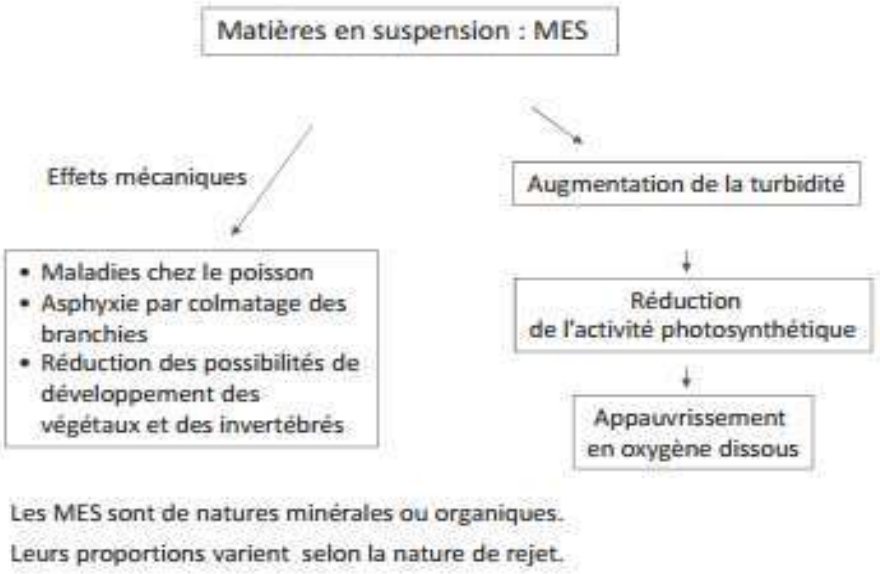


Figure : III.3 l'effet des matières en suspension sur la qualité d'eau

- **La couleur :**

La couleur des effluents industriels peut être forte. Cette coloration due à la présence

des matières organiques dissoutes ou des colloïdes par des composés chimiques solubles quisont colorés (Thomas, 1995). **[28].**

- **Les odeurs :[28].**

Les odeurs proviennent généralement des substances volatiles. Un changement anormal ou une apparition d'une odeur sont la caractéristique d'une dégradation de la qualité qui est souvent le précurseur d'une pollution. Les paramètres d'odeurs disposent d'une référence de qualité pour les eaux d'alimentation et les eaux brutes.

Les eaux usées industriels(ERI) se caractérisent par une odeur de moisi (Bordet, 2007).

III.5.2. Les paramètres chimiques :

Les paramètres chimiques déterminés dans les eaux résiduaires urbaines ne présentent pas tous une égale importance pour leur traitement ultérieur dont les plus importants sont : **[3]**

- **La demande chimique en oxygène (DCO) :** [**29].**

Représente la quantité totale de la pollution oxydable. Elle correspond à la quantité d'oxygèneconsommée par une substance chimique oxydante, dans des conditions normalisées. Ce paramètre est facile et rapide à obtenir, même si certains composés peuvent ne pas être oxydés ou perturber la mesure. Elle est exprimée en mgd'oxygène par litre d'eau (mg O2/l)

- **La demande biochimique en oxygène (DBO_5) :[29].**

Est la quantité d'oxygène dissous consommée en 5 jours par les micro-organismes présents dans le milieu pour réaliser une autoépuration, simulés par des bactéries. Contrairement à la DCO, la DBO5 ne mesure que les composésbiodégradables.

- **Les nutriments :** Principalement l'azote et le phosphore facteurs d'eutrophisation
- **Autre constituants chimiques :** sels, détergents, pesticides, métaux lourds.

III.5.3.Les paramètres biologiques :

Les eaux usées évacuent les matières fécales et les urines des populations. Elles sont chargées en germes pathogènes en provenance de porteurs sains ou de malades.

III.6. Les effluents testés :

III.6.1. Les colorants :

Dans la pollution de l'eau industrielle, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car enplus d'avoir les effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement désagréable.

Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées. En outre, les produits de dégradation de certains colorants sont toxiques. L'adsorption est largement utilisée pour éliminer ces polluants des eaux usées. **[30].**

III.6.2. L'origine de matières colorantes :

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel: plantes, animaux et minéraux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19éme siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en générale. Les matières colorantes modifient la transparence et l'éclairement du milieu; l'action chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la production d'oxygène en est diminuée et il y a tendance à l'installation des conditions anaérobies. **[30].**

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile. La production mondiale de colorants est d'environ 700 000 t par an. **[9].**

Un colorant possède à la fois des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes.

En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes. [**31].**

III.6.3. La toxicité des colorants :

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines. Selon EPA, (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable. **[30].**

III.6.4. L'utilisation des colorants :

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application suivants:

- Textiles 60%
- Papiers 10%
- Matières plastiques et élastomères 10%
- Cuire et fourrures 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie. **[30]**

III.6. 5. Les colorants industriels et leurs caractéristiques :

III.6. 5.1.Constitution chimique des colorants

- **Les colorants azoïques** :

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe N=N. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, il est distingué les mono-azoïques, les bis azoïques et les poly azoïques. La molécule de l'azobenzéne est la plus petite dans la famille des colorants azoïques.

- **Les colorants anthraquinoniques :**

Représentent, après les colorants azoïques, le groupe de matières colorantes le plus important. Malgré leurs méthodes complexes de synthèse, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques de prix similaires

- **Colorants au soufre** :

Les colorants au soufre sont des composés macromoléculaires de structure incertaine. Le plus important est le noir 1 qui est obtenu par chauffage du 2,4-dinitrophénol avec une solution aqueuse de polysulfure de sodium. Le bleu de méthylène peut être

considéré comme un exemple de cette famille de colorant parce qu'il contient d'un atome de soufre. **[30].**

- **Colorant testés :**

III.6. 6.Le Violet de Gentiane :

Le violet de gentiane (parfois appelé violet de cristal) est un colorant violet,qui fait partie des "violets de méthyle",qui constituent un groupe decolorants basiques". Il est notamment employé comme outil. Le violet de gentiane possèdeégalement de grandes vertus antiseptiques : il permet en particulier de traiter le muguet buccal (maladie parasitaire dueà un champignon Candida) du nourrisson. **[31].**

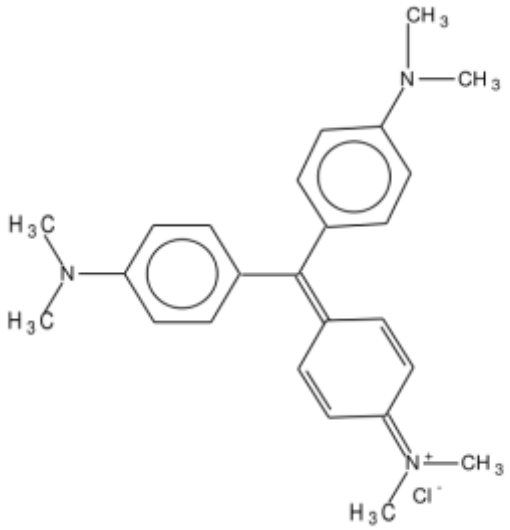


Figure : III.4 : violet de gentiane

III.6. 6.1.Propriétés : [31].

Le cristal violet $C_{25}H_{30}N_3Cl$ est synthétisé à partir de diméthylaniline $C_8H_{11}N$ et de tétrachlorure de carbone CCl_4. Il se forme également du chlorure d'hydrogène HCl..

$3\ C_8H_{11}N + CCl_4 \rightarrow C_{25}H_{30}N_3Cl + 3\ HCl$

- Le cristal violet peut être utilisé comme indicateur coloré acido-basique.

La toxicité de violet de gentiane :

Effets dangereux pour la santé

- Par inhalation de la poussière: Irritation des muqueuses, difficultés respiratoires
- Par ingestion: nausées, vomissements, troubles intestinaux, maux de tête, vertige, troubles gastro-intestinaux
- Peut entraîner des effets irréversibles sur les yeux, tels que des lésions des tissus oculaires ou une dégradation grave de la vue.(destruction de la cornée, une opacité persistante de la cornée, une inflammation de l'iritis).
- Effet cancérogène suspecté pour l'être humain.
- Il contient : de l'éthanol : très inflammable; du violet de gentiane : toxique et irritant du phénol :très toxique et corrosif, il est rapidement absorbé par la peau.
- L'agent réactif est facile à utiliser, mais il est TRES TOXIQUE en cas d'ingestion ou d'absorption
- par la peau. Il convient donc de prendre le plus grand soin lors de son utilisation et de porter lesvêtements protecteurs appropriés. Ce produit ne peut en aucun cas être utilisé en grandes quantités.

III.6.7 Effets dangereux pour l'environnement :

Dangereux pour l'environnement (Toxicité chronique pour le milieu aquatique) **[31]**Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuiregrandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux.Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs,Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes,confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persisterlongtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismesexistant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétauxaquatiques…) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes…).

III.6.7.1.le noir Eriochrome T : (NET)[32]

Nom : Acide 3- hydroxy-4- (2-hydroxy-4-4soulfo-1-naphtylazo)-naphtalène-2-2carboxylique.

Formule chimique : $C_{20}\,H_{12}\,N_3\,NaO_7\,S$

Masse molaire : 461,38 ± 0,025 g/mol ; C 52,06 %, H 2,62 %, N 9,11 %, Na 4,98 %, O 24,27 %, S 6,95 %

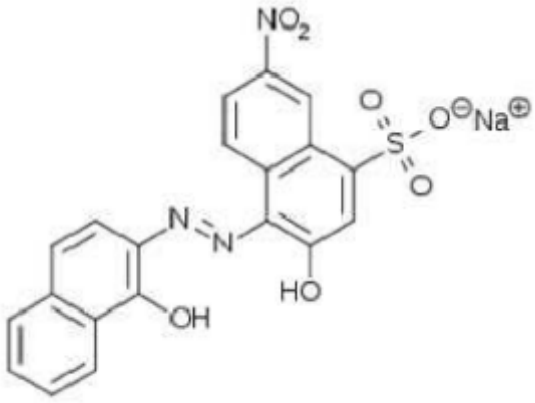
Groupe chimique : Indicateurs, teintures, taches.

Apparence : poudre noir, inodore.

Solubilité : soluble dans l'eau, l'éthanol et le méthanol.

Le noir Eriochrome T a été retenu comme polluant organique modèle pour la présente

D'étude. C'est un colorant synthétique. C'est un polyacide. Sa structure chimique estla suivante



.

Figure : III.5: Structure chimique du noir Eriochrome T.

Le NET est utilisé comme un indicateur coloré dont la couleur dépend du pH, il est :

- Rose pâle en milieu nettement acide (pH < 5) ;
- Bleu violet en solution de pH comprise entre 5 et 9 ;
- Bleu en solution de pH comprise entre 9 et 11 ;

III.6.7.2. Toxicité : [33]

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leursdérivés amines [IARC, 1982]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peutfacilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P 450 [Zollinger, 1987])des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé

aminocancérigène [IARC, 1982 ; EPA, 1998].

Il a été ainsi établi qu'un métabolite issu de la dégradation du colorant « Bleu direct 14 »,qui est un colorant azoïque, par une bactérie de la peau humaine était concérigène [Platzek et al.1999] et que 13 colorants dérivés du diazobenzène possèdent une activité antifongique [Orosetal., 2001]. Une étude effectuée sur la DL50 de différentes classes de colorants, démontre que lescolorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazoïques et cationiques [Zollinger, 1987]. Or, le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences [Zollinger, 1987]. Or, le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [EPA, 1998].La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO2) et halogènes (particulièrement Cl). Selon EPA, (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

III.6.7.3. Danger environnemental :

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et desphosphatesdans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau

L'accumulation des matières colorantes dans les cours d'eau induit l'apparition decolorations anormales. Willmott et al. (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçuepar l'œil humain à partir de 5µg/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et provoquant indirectement un préjudice pour la pisciculture [Ahmed etal., 1992].

De ce fait, plusieurs recherches ont été consacrées à l'étude du problème des effets de colorantsdéversés dans le milieu naturel.

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents desindustries textiles [Walsh et al., 1980].
- la fuchsine inhibe l'activité vitale des algues pour une concentration de 1 mg/L et des petitscrustacés pour une concentration 20 mg/L. Dans le cas du bleu de méthylène, ces concentrationssont 0,1 mg/L et 2 mg/L respectivement [Meink et al., 1977]

Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour lasauvegarde de l'environnement. **[33].**

III.7 Conclusion

Les effluents industriels, très présents dans l'industrie et dans l'environnement, sont devenus un phénomène indésirable et très gênant pour l'homme. Ce phénomène présente un effet néfaste pour l'environnement en général et pour la santé de l'individu en particulier. L'objectif assigné par l'homme est de trouver des solutions pour faire face à la détérioration continue de notre écosystème et de la santé de de l'être humain. A travers ce chapitre, nous avons donné des informations touchant cet aspect et avons présenté un aperçu général sur les méthodes utilisées pour trouver une solution à ce problème. Dans notre travail expérimental, une proposition de solution est donnée pour contribuer à limiter de la gravité de ce phénomène.

CHAPITRE 4 :

Partie expérimentale

Conclusion

Générale

CONLUSION GENERALE

Dans cette étude, nous avons cherché à contribuer à résoudre un problème touchant à la nuisance de l'environnement et surtout à la santé de l'homme. Ce travail vise donc à chercher une meilleure méthode ou solution pour réduire le phénomène de la pollution de l'environnement par l'homme.

En effet, l'utilisation croissante de l'eau dans les industries a pour conséquences les rejets de cette source dans les milieux récepteurs qui sont en relation directe avec l'homme. L'utilisation des colorants, naturels ou synthétiques, notamment dans les industries textiles est un problème majeur rencontré par les industriels parce qu'il est en relation directe avec l'homme et touche directement la santé de ce dernier.

Pour remédier à ce phénomène, les industriels cherchent toujours à contribuer à apporter des solutions et à essayer de limiter de la gravité de ce problème. Parmi les solutions proposées, la réduction de la concentration en effluents par la méthode d'adsorption qui donne toujours des résultats concluants et est toujours utilisée. Aussi, le choix d'un matériau adsorbant s'avère primordial pour ce type de traitement.

Après une étude préliminaire avec le laurier qui a montré une adsorption très rapide (temps avoisine cinq minutes), nous avons opté pour un deuxième adsorbant le pin sylvestre, les résultats obtenus dans cette étude ont montré que ce dernier matériau est un adsorbant peut répondre à ce problème. L'utilisation de deux colorants (effluents) le NET et le VG, pour tester l'efficacité de cet adsorbant a donné des résultats prometteurs.

Les résultats de l'étude de l'adsorption du NET et du VG sur le pin sylvestre montrent que la diminution de la concentration en effluents des deux polluants par adsorption sur le pin sylvestre augmente avec l'augmentation du temps de contact. Cette étude montre que cette adsorption est rapide dès les premières minutes (15 minutes) du contact solide/solution.

Les courbes de la cinétique d'adsorption montrent une diminution de la concentration en fonction du temps. Le temps de saturation dans le cas du noir d'Eriochrome avoisine les 50 minutes.

Conclusion Générale

Le tracé des courbes de la quantité adsorbée en fonction du temps montre aussi que les courbes peuvent être classées avec les isothermes d'adsorption de types : S et L proposés par la littérature.

L'étude d'un échantillon de courbes Log x/m= f (log C) a permis de déterminer les paramètres proposés dans l'équation de Freundlich. Cette étude a permis de proposer une valeur de n=0.06 pour le noir d'Eriochrome et n= 5.35 pour le violet de gentiane.

Cette étude a permis aussi de déterminer deux valeur de k de même équation : k= -0.244 pour le NET et k= k= -1.60.

Enfin, à travers cette étude, nous avons cherché à tester un nouveau matériau par la détermination de son efficacité d'adsorption des polluants issues de l'industrie.

Ce travail est loin d'être terminé et on souhaiterai que les résultats obtenus dans cette étude servent de base pour la suite de ce travail et que les matériau testé doit faire l'objet d'une caractérisation plus poussée dans le but réaliser un travail plus précis.

Référence bibliographique

Références Bibliographiques

[1] GUESMIA C " Etude de la cinétique de l'adsorption du vert de malachite sur un adsorbant a base de grains de citrouille " mémoire de master Université de Annaba (année 2017)

[2] BELGHAIT F/Z " Utilisation d'une biomasse encapsulée pour la biosorption des métaux lourds (Cu^{2+}, Zn^{2+}) " mémoire d'ingénieur d'état C.U.M (2004-2005)

[3]BENSALLEH M "caractéristiques physico-chimique d'un matériau adsorbant en vue de traitement des effluents industriels " mémoire de master C.U.M (2016-2017)

[4] ALA A " Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux" mémoire de magister université de Constantine (2009)

[5] GUESMIA S " L'adsorption des colorants (Bleu de méthylène et chrome (III)) sur la bentonite" mémoire de master (juin 2015)

[6] LADJAL N " Elaboration, Caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leur propriété en adsorption de composés organiques " mémoire de magister

Université de Msila (2013)

[7] BOUZIANE N " Elimination du 2- mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre" mémoire de magister Université de Constantine (2007)

[8] DERROUECHE F" Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales " mémoire de magister Université de Boumerdes (2007)

[9] KHOUALDI A "Adsorption du méthylène par charbon actif et l'argile". Mémoire en génie chimique Université de Oum El Bouaghi (2017)

[10] BOUACHERINE S "Elimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée" mémoire de magister Université de Souk -Ahras (2013)

[11] Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques – Fiches Traitements file:///C:/Users/OASIS/Documents/racc-biblio-etude-agenceeau-irh-traitementtoxiques.pdf

[12] http://www.doctissimo.fr/html/sante/phytotherapie/plante-medicinale/laurier.htm

[13] https://www.lanutrition.fr/laurier-feuille

[14] https://www.passeportsante.net/fr/Actualites/Dossiers/DossierComplexe.aspx?doc=les-bienfaits-du-laurier-sur-la-sante

[15] https://netoowi.com/les-avantages-de-la-feuille-de-laurier-5-bienfaits-a-considerer

[16] http://www.libertalia.org/cuisine/laurier.html

[17] Le pin sylvestre pour le confort des vois https://www.ladrome.bio/plante/herbier-plantes-pin-sylvestre/

[18] Pin (pinus sylvertris) propriétés, bienfait http://www.doctissimo.fr/html/sante/phytotherapie/plante-medicinale/pin. htm

[19] TLILANI M « Détermination des propriétés physique te chimique des graines de pin sylvestre (Pinussylvestris) » mémoire de master Université de Boumerdes (2016)

[20] Pin sylvestre, bienfait pour la santé https://sante medecine.journaldesfemmes.fr/contents/2500-pin-sylvestre-bienfaits-pour-la-sante

[21] bienfaits et vertus pour la santé-jardiner malin https /www.jardiner-malin.fr plantes et santé

[22] Phytothérapie : 5 vertus méconnues du pin file:///C:/Users/OASIS/Documents/Phytothérapie%20%20%205%20vertus%20méconnues%20du%20pin.htm

[23] Mme BOUCHELKIA N « Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube » mémoire

De magister Université de Bejaia

[24] file:///C:/Users/OASIS/Documents/202534_doc.pdf synthèse technique " étude comparative sur les charbons actifs "

[25] ATTAB S " Amélioration de la qualité microbiologique des eaux épurées par boues activées de la station d'épuration Haoud Berkaoui par l'utilisation d'un filtre a sable local " mémoire de magister Université de Ourgla (2011)

[26] Mme BOUCHEFER S « Centre de formation aux métiers de l'assainissement CFMA Boumerdes » ONA.

[27] MEZIANE A " Etude des performances du traitement biologique de la station d'épuration el karma- Oran " mémoire de master Université de Tlemcen (2014)

[28] OURTELLI S Contribution à l'étude de l'efficacité du traitement des eaux usées de la station d'épuration de corps gras de Bejaia (CO.G.B) labelle âpres ensemencement mémoire de master Université de Bejaia (2013)

[29] La pollution de l'eau d'origine industrielle file:///C:/Users/OASIS/Documents/pano_20072008_4_Eau_cle037b3c.pdf

[30] KHALFAOUI A « Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane » file:///G:/adsorption/1-Page%20de%20garde.pdf

[31] Merah M « Étude de la rétention d'Al(III) et du violet de gentiane

par une argile anionique » mémoire de master Université de Saida (2015)

[32] Adnanen S « Etude cinétique et équilibre d'adsorption du noireriochromeT,

Colorant anionique, sur un charbon actif commercial » mémoire de master Université de Bejaia (2015)

[33] TAFER R « Photodégradation directe et induite de micropolluants organiques (cas d'un colorant azoïque » (2007)

ANNEXE A1

Variations de la DO, la concentration instantanée : C_t, la quantité adsorbée Q=x/m (g/g), logC_t et log x/m.

1- Cas du noir d'Eriochrome

Tableau 4.11 Résultats de l'adsorption pour la ConcentrationC_0 = 0.028g/L

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
D.O	0,24	0,24	0,19	0,20	0,20	0,19	0,20	0,20	0,20	0,20
C_t	0,028	0,00683	0,00485	0,00485	0,00485	0,00485	0,00485	0,00485	0,00485	0,00485
Q=x/m (g/g)	0	0.0017	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023
-Log C_t	1.5	1.2	1.314	1.314	1.314	1.314	1.314	1.314	1.314	1.314
-Log x/m	-	2.769	2.638	2.699	2.699	2.699	2.699	2.699	2.699	2.699

Tableau 4.12 Résultats d'adsorption pour la Concentration C_0 = 0.024g/L

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
D.O	0,5682	0,48	0,27	0,23	0,23	0,19	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
C_t	0.024	0.006	0.0016	0.00177	0.00177	0.00177	0.00165	0.00165	0.00165	0.00165	0.00165
Q=x/m (g/g)	0	0.00234	0.00224	0.00223	0.00223	0.00223	0.00223	0.00223	0.00223	0.00223	0.00223
pH	9,68	8,65	8,51	8,46	8,08	8,67	8,01	7,93	8,02	8,22	7,97
-Log C_t	1.62	2.2218	2.795	2.752	2.752	2.752	2.752	2.752	2.752	2.752	2.752
-Log x/m	-	2.63	2.649	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65

Tableau 4.13Résultats d'adsorption pour la Concentration 20×10^{-3} g/ l

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
D.O	0,5031	0,55	0,50	0,42	0,39	0,39	0,34	0,18	0,14	0,14	0,09
C_t	0.02	0.019	0.019	0.0153	0.0139	0.0139	0.00113	0.0004	0.00039	0.00035	0.00035
Q=x/m (g/g)	0	0.00181	0.00181	0.00184	0.00186	0.00186	0.00188	0.0019	0.00161	0.002365	0.00198
-Log C_t	1.699	1.72	1.72	1.815	1.856	1.856	2.946	3.398	3.41	3.45	3.45
-Log x/m	-	2.96	2.742	2.733	2.730	2.730	2.724	2.72	2.96	2.626	2.626
pH	9,53	8,14	8,10	7,93	8,00	7,94	7,89	8,01	8,07	8,05	8,00

Tableau 4.14Résultats d'adsorption pour la Concentration 16×10^{-3} g / l

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
D.O	0, 4240	0, 32	0, 32	0,32	0,24	0,24	0,22	0,16	0,14	0,12	0,09
C_t	0.016	0.0105	0.0085	0.0068	0.0057	0.004	0.004	0.0035	0.003	0.0015	0.0012
Q=x/m (g/g)	0	5.510^{-4}	$7.5\ 10^{-3}$	$9.2\ 10^{-4}$	0.0153	0.0012	0.0012	0.00125	0.0013	0.00145	0.00148
- Log C_t	1.796	1.978	2.105	2.167	2.24	2.398	2.398	2.523	2.523	2.82	2.82
- Log x/m	-	3.26	2.12	2.036	1.815	2.92	2.92	2.92	2.88	2.83	2.744
pH	8,82	8,15	8,00	8,48	8,03	7,75	7,70	7,64	7,53	7,42	7,21

Tableau 4.15Résultats d'adsorption pour la Concentration 12×10^{-3} g/ l

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
D.O	0, 3518	0, 33	0, 31	0,27	0,26	0,26	0,26	0,26	0,23	0,19	0,09
C_e	0,012	0,0111	0,00994	0,0082	0,00768	0,00768	0,00768	0,00768	0,00626	0,00428	0,0012
Q=x/m (g/g)	0	9.10^{-5}	0.00214	$3.8.\ 10^{-4}$	$4.32.10^{-4}$	$4.32.10^{-4}$	$4.32.10^{-4}$	$4.32.10^{-4}$	$9.4.10^{-3}$	$7.8.10^{-3}$	0.00108
Log C_t	1.921	1.958	2.00	2.086	1.114	2.115	2.115	2.115	1.20	2.36	2.921
-Log x/m	-	5.046	2.669	4.42	3.364	3.364	3.364	3.364	3.02	3.11	2.966
pH	9,12	8,10	8,20	8,46	8,24	0,20	8,12	8,07	7,98	7,93	7,46

Tableau 4.16 Résultats d'adsorption pour la Concentration 8×10^{-3} g/ l

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
D.O	0,2674	0,23	0,23	0,22	0,22	0,21	0,18	0,15	0,14	0,12	0,09
C_t	0,008	0,00626	0,0057	0,0057	0,0057	0,005	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
Q=x/m (g/g)	0	0.00018	0.00018	0.00743	0.00743	0.00743	0.0075	0.00785	0.00785	0.00785	0.00785
-Log C_t	2.097	2.2	1.2	1.2	1.2	2.3	2.82	2.82	2.82	2.82	2.82
-Log x/m	-	3.745	3.745	2.129	2.129	2.129	2.125	2.105	2.105	2.105	2.105
pH	9,08	8,38	8,35	8,33	8,09	7,97	7,88	7,80	7,76	7,70	7,66

Tableau 4.17 Résultats d'adsorption pour la Concentration 4×10^{-3} g/ l

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
D.O	0,2070	0,1941	0,1921	0,1307	0,1211	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
C_e	0.004	0,0035	0,0028	0,0022	0,0016	0.0014	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
Q=x/m (g/g)	0	5.10^{-4}	$1.2.10^{-4}$	$1.8.10^{-4}$	$2.4.10^{-4}$	0.00386	$2.8.10^{-4}$	$2.8.10^{-4}$	$2.8.10^{-4}$	$2.8.10^{-4}$	$2.8.10^{-4}$
-Log C_t	2.79	2.85	3.04	3.22	3.31	2.854	2.921	2.921	2.921	2.921	2.921
-Log x/m	-	0.055	0.036	0.08	3.3	0.4.2	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55
pH	8,54	7,37	7,40	7,42	7,45	7,52	7.42	7.4	7,45	7,40	7,42

2- Cas du violet de gentiane VG

Tableau 4.18Résultats d'adsorption pour la Concentration$C_0 = 6\times10^{-3}$ g /let V= 100 ml

Temps (min)	5	10	15	20	25	30
D.O	0,33	0,28	0,17	0,10	0,10	0,08
C_{eq}	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	0.9×10^{-3}	$0,6 \times 10^{-3}$	$0,6\times10^{-3}$	$0,6\times 10^{-3}$
$C_0 - C_{eq}$	$4,4\times 10^{-3}$	$4,6\times 10^{-3}$	$5,1\times 10^{-3}$	$5,4\times 10^{-3}$	$5,4\times 10^{-3}$	$5,52\times 10^{-3}$
Q	0,88	0,92	1,02	1,08	1,08	1,104
$-\text{Log}C_{eq}$	2,79	2,85	3,04	3,22	3,22	3,31
Log Q	-0,055	-0,036	$8,60\times 10^{-3}$	0,033	0,033	0,042

Tableau 4.19 : Résultats d'adsorption pour la Concentration$C_0 = 4.5\times10^{-3}$ g /let V= 100 ml

Temps (min)	5	10	15	20	25	30
D.O	0,34	0,33	0,26	0,24	0,23	0,22
C_{eq}	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-3}$	1.3×10^{-3}	$1,28 \times 10^{-3}$	$1,22\times10^{-3}$	$1,17\times 10^{-3}$
$C_0 - C_{eq}$	$2,8\times 10^{-3}$	$2,85\times 10^{-3}$	$3,20\times 10^{-3}$	$3,22\times 10^{-3}$	$3,28\times 10^{-3}$	$3,33\times 10^{-3}$
Q	0,56	0,57	0,64	0,644	0,656	0,666
$-\text{Log}C_{eq}$	2,76	2,78	2,88	2,89	2,91	2,93
Log Q	-0,25	-0,24	-0,193	-0,191	-0,183	-0,17

Tableau 4.20 : Résultats d'adsorption pour la Concentration$C_0 = 3\times10^{-3}$ g /let V= 100 ml

Temps (min)	5	10	15	20	25	30
D.O	0,36	0,23	0,13	0,10	0,08	0,08
C_{eq}	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,27 \times 10^{-3}$	$0,72 \times 10^{-3}$	$0,6 \times 10^{-3}$	$0,48\times10^{-3}$	$0,48\times 10^{-3}$
$C_0 - C_{eq}$	$1,2\times 10^{-3}$	$1,73\times 10^{-3}$	$2,28\times 10^{-3}$	$2,4\times 10^{-3}$	$2,52\times 10^{-3}$	$2,52\times 10^{-3}$
Q	0,240	0,346	0,456	0,480	0,504	0,504
$-\text{Log}C_{eq}$	2,74	2,89	3,14	3,22	3,31	3,31
-Log Q	0,61	0,46	0,34	0,31	0,29	0,29

Tableau 4.21 : Résultats d'adsorption pour la Concentration$C_0 = 1.5\times10^{-3}$ g /let V= 200 ml

Temps (min)	5	10	15	20	25	30
D.O	0,19	0,17	0,13	0,09	0,07	0,07
C_{eq}	$0,9 \times 10^{-3}$	$0,8 \times 10^{-3}$	$0,7 \times 10^{-3}$	$0,5 \times 10^{-3}$	$0,42\times10^{-3}$	$0,42\times 10^{-3}$
$C_0 - C_{eq}$	$0,6\times 10^{-3}$	$0,7\times 10^{-3}$	$0, 8\times 10^{-3}$	1×10^{-3}	$1,08\times 10^{-3}$	$1,08\times 10^{-3}$
Q	0,240	0,280	0,320	0,400	0,432	0,432
$-\text{Log}C_{eq}$	3,04	3,09	3,15	3,30	3,37	3,37
Log Q	-0,61	-0,55	-0, 49	-0,39	-0,36	-0,36