

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



**Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE D'ENVIRONNEMENT**

**Synthèse d'un charbon actif à base des sous-produits de vinification pour la dépollution des eaux usées**

**Présenté par :**

Mlle. KHELIFI Fella

Mr. GOUMIDI Zakaria

**Encadré par :**

Pr. LARIBI Hassiba

**Co-encadré par :**

M<sup>me</sup>. SAADOUNE Zineb

Année universitaire 2020/2021

## TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

DEDICACE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABBREVIATIONS

SOMMAIRE

**RESUME**

**INTRODUCTION GENERALE**

**CHAPITRE I : TRAITEMENTS DES EAUX USEES**

|  |    |
|--|----|
| 1. TRAITEMENTS PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX USEES ..... | 3  |
| 1.1. Les prétraitements des eaux usée.....           | 3  |
| 1.1.1. Dégrillage .....                              | 3  |
| 1.1.2. Tamisage .....                                | 4  |
| 1.1.3. Dessablage.....                               | 4  |
| 1.1.4. Dégraissage-déshuilages .....                 | 4  |
| 1.2. Traitement primaire.....                        | 4  |
| 1.2.1. Décantation.....                              | 5  |
| 1.2.1.1. La décantation physique naturelle .....     | 5  |
| 1.2.1.2. La décantation physico-chimique .....       | 5  |
| 1.2.2. La filtration.....                            | 6  |
| 1.2.3. Flottation .....                              | 6  |
| 1.3. Traitement secondaire .....                     | 6  |
| 1.3.1. Boues activées .....                          | 7  |
| 1.3.2. Cultures fixes.....                           | 7  |
| 1.3.3. Lagunage .....                                | 7  |
| 1.3.4. Biofiltration .....                           | 8  |
| 1.4. Traitement tertiaire.....                       | 9  |
| 1.4.1. Neutralisation.....                           | 10 |
| 1.4.2. Précipitation.....                            | 10 |

|  |   |    |
|--|---|----|
| 1.4.3.   | Oxydoréduction .....  | 10 |
| 1.4.3.1.   | Les principaux usages de l'oxydation et la réduction sont : ..... | 10 |
| 1.4.4.   | Echange d'ions .....  | 11 |
| 1.4.5.   | Désinfection.....   | 11 |
| <b>CHAPITRE II: ADSORPTION ET MATERIAU ADSORBANT</b> |   |    |
| 1.   | GENERALITES SUR L'ADSORPTION .....                                | 13 |
| 2.   | L'ADSORPTION .....  | 13 |
| 3.   | TYPES D'ADSORPTION .....  | 14 |
| 3.1.   | Adsorption physique .....   | 14 |
| 3.2.   | Adsorption chimique.....  | 14 |
| 4.   | FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION.....                            | 15 |
| 4.1.   | Nature de l'adsorbant .....                                       | 15 |
| 4.2.   | La nature de l'adsorbat :.....                                    | 16 |
| 4.3.   | La porosité :.....  | 16 |
| 4.4.   | Polarité : .....  | 16 |
| 4.5.   | Potentiel d'hydrogène : .....                                     | 16 |
| 4.6.   | La température.....   | 17 |
| 5.   | MECANISME DE L'ADSORPTION DANS LES SOLIDES POREUX.....            | 17 |
| 6.   | ISOTHERMES D'ADSORPTION.....                                      | 18 |
| 6.1.   | Modèles des isothermes : .....                                    | 19 |
| 6.1.1.   | Isotherme de Langmuir .....                                       | 19 |
| 6.1.2.   | Isotherme de Freundlich :.....                                    | 20 |
| 6.1.3.   | Isotherme de BET (BRUNAUER, EMMET, and TELLER) :.....             | 21 |
| 7.   | CHARBON ACTIF.....  | 22 |
| 8.   | ORIGINE DU CHARBON ACTIF .....                                    | 22 |
| 9.   | PREPARATION DU CHARBON ACTIF.....                                 | 23 |
| 9.1.   | Pyrolyse : .....  | 23 |
| 9.2.   | L'activation chimique .....                                       | 23 |
| 10.  | PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES DU CHARBON ACTIF.....              | 24 |
| 10.1.  | Structure du charbon actif.....                                   | 24 |
| 10.2.  | Propriétés physiques .....  | 25 |
| 10.3.  | Propriétés chimiques : .....                                      | 25 |
| 11.  | UTILISATION DU CHARBON ACTIF .....                                | 26 |
| <b>CHAPITRE III: MATERIELS ET METHODES</b>           |   |    |
| 1.   | MATERIELS.....  | 28 |

|  |   |    |
|--|---|----|
| 2.   | PREPARATION DU CHARBON ACTIF.....   | 28 |
| 2.1.   | L'activation.....   | 29 |
| 2.1.1.                                       | Activation basique .....  | 29 |
| 2.1.2.                                       | Activation acide .....  | 29 |
| 3.   | CARACTERISATION DES ADSORBANTS.....   | 31 |
| 3.1.   | Analyses physico-chimiques des charbons bruts et activés .....                  | 31 |
| 3.1.1.                                       | La teneur en humidité .....   | 31 |
| 3.1.2.                                       | Le taux de cendre .....   | 31 |
| 3.1.3.                                       | Efficacité de l'activation : .....  | 32 |
| 3.1.4.                                       | Indice d'iode .....   | 32 |
| 3.1.5.                                       | Détermination de l'indice de bleu de méthylène (BM) :.....                      | 33 |
| 3.1.6.                                       | Le pH de point de charge nulle (pHpzc) .....                                    | 33 |
| 3.1.7.                                       | Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....                                | 34 |
| 3.1.8.                                       | Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ..... | 34 |
| 3.1.9.                                       | Microscope électronique à balayage (MEB) .....                                  | 34 |
| 4.   | OPTIMISATION DES CONDITIONS D'IMPREGNATION .....                                | 35 |
| 4.1.   | Effet du temps d'imprégnation.....  | 35 |
| 4.2.   | Effet de la masse du support.....   | 35 |
| 4.3.   | Effet du pH de la solution.....   | 35 |
| <b>CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS</b> |   |    |
| 1.   | CARACTERISATION DES CHARBONS BRUTS ET ACTIVES .....                             | 36 |
| 1.1.   | Analyses physico-chimiques des charbons .....                                   | 36 |
| 2.   | Le pH de point de charge nulle (pHpzc).....                                     | 37 |
| 2.1.   | Analyse MEB .....   | 38 |
| 2.2.   | Analyse DRX.....  | 41 |
| 2.3.   | Analyse IR .....  | 43 |
| 3.   | TESTS D'ADSORPTION.....   | 46 |
| 3.1.   | Détermination du temps d'équilibre .....  | 46 |
| 3.2.   | Détermination de la masse du support .....                                      | 47 |

## **CONCLUSION**

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## **REMERCIEMENTS**

Nous tenons à remercier avant tous Allah le tout puissant qui nous a donné la santé, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

Un remerciement exceptionnel à notre encadreur Pr. LARIBI Hassiba et Mme SAADOUNE Zineb qui nous ont accordé leur confiance, leur contribution hautement distinguée dans la réalisation de ce travail qui nous restera à l'esprit, leur sens d'appréciation scientifique, leur rigueur pour le travail bien fait, leurs suggestions pertinentes dans la recherche et surtout leur disponibilité, ont permis, à maintes reprises, de clarifier nos pensées, nous ne les remercierai jamais assez pour leurs différentes orientations.

Un grand merci aussi à Mme BENORIF Hania de nous avoir si bien accueilli au sein du laboratoire, de nous avoir fait confiance et de nous avoir permis de réaliser ce travail, tout en nous laissant une grande liberté.

Une très grande reconnaissance va aux membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à notre travail en acceptant de l'examiner.

## **DEDICACE**

*Je dédie ce modeste travail aux êtres qui me sont très chers dans cette vie, à mes pères et à mes mamans. Je leur dis merci mamans du fond du cœur pour leur éducation, leur sacrifices, leur assistance et pour ce qu'elles m'ont fait et qui m'ont permis d'arriver à cette réussite et à ce bonheur, avec toute ma fidélité et tout mon amour pour mes papas, je leur dis merci mille fois mes parents.*

***A mes chères sœurs Sabrina, Yasmine et Imane***

***A mon chère frère Mohamed***

***A toute ma famille et mes amies***

## **DEDICACE**

*Je dédie ce modeste travail aux deux êtres qui me sont très chers dans cette vie, à mon père et à ma mère. Je leur dis merci maman du fond du cœur pour ton éducation, ton sacrifice, ton assistance et pour ce tu m'as fait et qui m'a permis d'arriver à cette réussite et à ce bonheur, avec toute ma fidélité et tout mon amour pour mon père, je te dis merci mille fois mes parents.*

*A l'âme de mon grand père*

*A ma grand-mère*

*A mes frères Cherif ,Othman et Riyadh*

*A mes cousins Mhamed et houssem*

*A toute ma famille et mes amis*

## LISTE DES FIGURES

|   |    |
|---|----|
| Figure 2.1 : Phénomène d'adsorption .....   | 13 |
| Figure 2.2: mécanisme de transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain ..... | 18 |
| Figure 2.3 : Graphe explicatif de l'isotherme de Langmuir . .....                                   | 20 |
| Figure 2.4 : graphe explicatif de l'isotherme de Freundlich.....                                    | 21 |
| Figure 2.5 : Image explicative sur les différents types des pores d'un charbon actif . .....        | 25 |
| Figure 3.1 : Le marc de raisin obtenu après rinçage et séchage. ....                                | 28 |
| Figure 3.2 : Protocoles d'activation des sous-produits de la vinification. ....                     | 30 |
| Figure 4.1 : Détermination de pH <sub>pzc</sub> des charbons actifs élaborés. ....                  | 38 |
| Figure 4.2 : Photographie au M.E.B du Charbon brute. ....   | 39 |
| Figure 4.3 : Photographie au M.E.B du Charbon activé par voie acide.....                            | 40 |
| Figure 4.4 : Photographie au M.E.B du Charbon activé par voie basique .....                         | 41 |
| Figure 4.5: Diagrammes de diffraction des rayons X du charbon actif brut .....                      | 42 |
| Figure 4.6: Diagrammes de diffraction des rayons X du charbon activé par voie acide .....           | 42 |
| Figure 4.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X du charbon activé par voie basique ....         | 43 |
| Figure 4.8 : Spectre infrarouge pour le charbon brut .....  | 44 |
| Figure 4.9 : Spectre infrarouge pour le charbon activé par voie acide .....                         | 44 |
| Figure 4.10 : Spectre infrarouge pour le charbon activé par voie basique .....                      | 45 |
| Figure 4.11 : Effet du temps sur l'adsorption.....  | 46 |
| Figure 4.12 : Effet de la dose sur l'adsorption.....  | 47 |
| Figure 4.13 : Effet du pH sur l'adsorption .....  | 49 |

## **LISTE DES TABLEAUX**

|  |    |
|--|----|
| Tableau 2.1. La différence entre la physisorption et la chimisorption .....                    | 15 |
| Tableau 2.2 : Distribution de la taille des micropores d'une fibre de charbon actif.....       | 24 |
| Tableau 4.1 : L'humidité, le taux de cendre et l'indice d'iode des charbons actifs étudiés.... | 36 |

## LISTE DES ABBREVIATIONS

**A<sup>°</sup>** : Angström.

**BET** : L'isotherme de BRUNAUER, EMMET, and TELLER.

**BM** : Bleu de méthylène .

**CA** : charbon actif .

**CA.a** : Charbon actif par voie acide .

**CA.b** : Charbon actif par voie basique .

**CB** : Charbon brute .

**CEFIC** : Le conseil européen des fédérations de l'industrie chimique.

**DRX** : la Diffraction par les Rayons X.

**IRTF** : la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

**MEB** : Microscope électronique à balayage.

**MES** : matière en suspension .

**pHpzc** : pH du point de charge zéro ou nulle.

**UPAC** : International Union of Pure and Applied Chemistry.

## **RESUME**

L'objectif de la présente étude porte sur la valorisation d'un matériau naturel issu des sous-produits de la vinification (marc du raisin) pour l'élimination par adsorption des bactéries dans l'eau usée. La caractérisation de ce matériau a bien montré la possibilité de sa valorisation. Le matériau a d'abord été transformé en charbon actif par carbonisation puis activé chimiquement par voie acide et basique en vue d'améliorer ses capacités absorbatives. Le charbon actif a été caractérisé par toute une gamme d'analyse physico-chimique et spectrale. En vue de tester les performances du charbon actif préparé, des essais d'adsorption ont été réalisés.

L'influence des différents paramètres sur l'adsorption (temps de contact, masse de l'adsorbant et pH) a également été étudiée.

**Mots clés :** Marc de raisin, adsorption, charbon actif, voie acide, voie basique.

**Abstract**

The objective of the present study relates to the valorisation of a natural material resulting from the by-products of the wine making (marc of the graps) for elimination by adsorption of the bacteria in waste water. The characterization of this material has clearly shown the possibility of its recovery. The material was first transformed into activated carbon by carbonization and then chemically activated by acid and basic route. In order to improve its absorptive capacities. The activated carbon was characterized by a whole range of physic-chemical and spectral analyses. In order to the test, the performance of the prepared activated carbon, adsorption tests were carried out influence of the various parameters on the adsorption (contact time, masse of the adsorbant and pH) has also been studied.

**Key words:** Marc of graps, adsorption, activated carbon, acid route, basic route.

## المخلص

الهدف من هذه الدراسة يتعلق بتثمين مادة طبيعية ناتجة عن المنتجات الثانوية لصناعة النبيذ (بقايا العنب) من أجل التخلص من البكتيريا عن طريق امتصاصها في مياه الصرف الصحي، وقد أظهر توصيف هذه المادة بوضوح إمكانية استعادتها. تم تحويل المادة أولاً إلى كربون منشط عن طريق الكربنة ثم تنشيطها كيميائياً عن طريق الحمض والأساس. من أجل تحسين قدراتها الامتصاصية. يتميز الكربون المنشط بمجموعة كاملة من التحليلات الفيزيائية والكيميائية والطيفية. من أجل اختبار مدى فعاليته تم اجراء اختبارات الإمتزاز.

تأثر العوامل المختلفة على إمتزاز الكربون النشط المحضر (وقت التلامس، كتلة المادة الماصة ودرجة الحموضة)  
**الكلمات المفتاحية:** بقايا العنب، الإمتزاز، الكربون المنشط، الطريق الحمضي، الطريق الأساس.

## INTRODUCTION GENERALE

Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques. Ces utilisations provoquent de sévères pollutions notamment dans les systèmes aquatiques. Etant des substances rémanentes, certains polluants sont bio-accumulés dans les organismes vivants par le biais d'un processus connu sous le nom de bioamplification. Ils peuvent donc contaminer des réseaux trophiques complets et présentent un risque sérieux pour l'écosystème et particulièrement pour les espèces dans les ordres plus élevés de la chaîne alimentaire comme l'homme [1].

Pour faire face à ces problèmes de pollutions, il existe des traitements qui s'opèrent au niveau des stations d'épuration des eaux de rejet des industries polluantes. Au premier lieu, passant par les prétraitements physico-chimiques, ensuite par le traitement biologique et ce par utilisation des réactifs chimiques comme la chloration qui est la dernière étape du traitement de l'eau avant sa distribution dans les habitations en vue de sa consommation. Elle consiste à introduire un produit chloré dans l'eau afin de détruire les bactéries, les germes vivants et les matières organiques. En contrepartie, le chlore présente l'inconvénient de réagir avec la matière organique des eaux en induisant ainsi une forte consommation de chlore et la formation des composés organohalogénés à toxicité chronique. L'effet cumulatif peut également apparaître sous l'aspect d'effets mutagènes voire cancérigènes du fait de la présence dans les eaux de consommation des composés organohalogénés volatils et non volatils.

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles, ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption. La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse : peau de pomme [2], les noyaux des dattes [3], les noyaux d'olives [4], les épis de maïs [5] ; les grains de café [6] ; le marc de café [7], les déchets de thé [8] ... avec une teneur

élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif. Ces précurseurs moins chers et renouvelables par rapport au charbon actif commercial. [9]

Notre étude a pour but de préparer des charbons actifs à partir de déchets de l'agriculture (sous-produits de la vinification) afin d'obtenir un produit applicable dans l'élimination des bactéries des eaux usées.

**Le premier chapitre** présente une étude bibliographique sur les procédés d'épurations des eaux.

Dans **le deuxième chapitre** de ce travail, nous présenterons tout d'abord la description du mode de synthèse des charbons actifs par la méthode d'activation chimique avec différents agents chimiques puis la caractérisation physico-chimique, structurale, spectroscopique et texturale des différents adsorbants.

L'étude expérimentale de l'adsorption sur les charbons actifs synthétisés fera l'objet du **troisième chapitre**.

Nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, la masse de l'adsorbant et le temps et nous terminons par une conclusion générale.

# **1. TRAITEMENTS PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX USEES**

Plusieurs niveaux de traitements physico-chimiques des eaux sont définis selon le degré d'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre : les prétraitements, le traitement primaire et le traitement secondaire. Dans certains cas, des traitements tertiaires sont nécessaires, notamment lorsque l'eau épurée doit être rejetée en milieu particulièrement sensible.

Une station d'épuration comporte généralement une phase de prétraitement, pendant laquelle les éléments les plus grossiers sont éliminés par dégrillage (pour les solides de grandes tailles), puis par flottaison/décantation (pour les sables et les graisses). Vient ensuite un traitement dit primaire, une décantation plus longue, pour éliminer une partie des matières en suspension (MES). Des traitements physico-chimiques et/ou biologiques sont ensuite appliqués afin d'éliminer la matière organique. Ils sont généralement suivis d'une phase de clarification qui est encore une décantation. Enfin, un traitement des nitrates et des phosphates est exigé en fonction de la sensibilité du milieu récepteur. Il existe également des traitements dits extensifs, comme le lagunage, qui combinent des traitements biologiques, physiques et naturels [10].

## **1.1. Les prétraitements des eaux usées**

Les eaux brutes doivent généralement subir, avant leur traitement proprement dit, un prétraitement qui comporte un certain nombre d'opérations, uniquement physiques ou mécaniques [11]. Il est destiné à extraire de l'eau brute, la plus grande quantité possible d'éléments dont la nature ou la dimension constitueront une gêne pour les traitements ultérieurs. Selon la nature des eaux à traiter et la conception des installations, le prétraitement peut comprendre les opérations : (le dégrillage), principalement pour les déchets volumineux, (le dessablage) pour les sables et graviers et (le dégraissage-déshuilage ou d'écumage-flottation) pour les huiles et les graisses. :

### **1.1.1. Dégrillage**

Le dégrillage consiste à éliminer, par passage à travers une ou plusieurs grilles placées en série, les matières flottantes ou en suspension de grandes dimensions qui pourraient gêner le fonctionnement des pompes ou des appareils de traitement

La grille doit être protégée par des barreaux espacés, évitant l'arrivée d'objets de grandes dimensions tels que les bois flottants [12].

### **1.1.2. Tamisage**

Le tamisage est un dégrillage poussé, et consiste en une filtration sur toile mettant en œuvre des mailles de différentes dimensions. Il existe un macro- tamisage (mailles > 0,3 mm) et un micro – tamisage (mailles < 100 µm).

Le macro-tamisage est le stade le plus important et est destiné à retenir les matières en suspension flottantes (les débris végétaux, les herbes, les insectes, etc ). La charge de la pollution est ainsi réduite et allège la station d'épuration. Une fois que la majorité des gros débris est éliminée, l'eau dégrillée /tamisée est laissée « au repos » pour quelques minutes avant de passer aux traitements ultérieurs.

### **1.1.3. Dessablage**

Le dessablage a pour but d'extraire des eaux brutes les graviers, les sables et les particules minérales plus ou moins fines, de façon à éviter les dépôts dans les canaux et conduites, ainsi pour protéger les pompes et autres appareils contre l'abrasion et à éviter de surcharger les stades de traitements ultérieurs en particulier les réacteurs biologiques. L'écoulement de l'eau, à une vitesse réduite, dans un bassin appelé "dessableur" entraîne leur dépôt au fond de l'ouvrage. Les sables récupérés, par aspiration, sont ensuite essorés, puis lavés avant d'être soit envoyés en décharge, soit réutilisés selon la qualité du lavage. Cette opération concerne les particules minérales de granulométrie supérieure à 100µm [13].

### **1.1.4. Dégraissage-déshuilages**

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

## **1.2. Traitement primaire**

Le traitement "primaire" fait appel à des procédés physiques naturels, filtration et décantation plus ou moins aboutie, éventuellement assortie de procédés physicochimiques, tels que la coagulation- floculation.

## **1.2.1. Décantation**

### **1.2.1.1. La décantation physique naturelle**

La décantation est un procédé qu'on utilise dans, pratiquement, toutes les usines d'épuration et de traitement des eaux. Son objectif est d'éliminer les particules dont la densité est supérieure à celle de l'eau par gravité. La vitesse de décantation est en fonction de la vitesse de chute des particules, qui elle-même est en fonction de divers autres paramètres parmi lesquels : grosseur et densité des particules.

La base de ces procédés de séparation solide liquide est la pesanteur. Les matières solides se déposent au fond d'un ouvrage appelé "décanteur" pour former les boues "primaires". Ces dernières sont récupérées au moyen de systèmes de raclage [14].

### **1.2.1.2. La décantation physico-chimique**

La turbidité et la couleur d'une eau sont principalement causées par des particules très petites, dites particules colloïdales. Ces particules, qui peuvent rester en suspension dans l'eau durant de très longues périodes, peuvent même traverser un filtre très fin. Par ailleurs, puisque leur concentration est très stable, ces dernières n'ont pas tendance à s'accrocher les unes aux autres. Pour les éliminer, on a recours aux procédés de coagulation et de floculation.

La coagulation a pour but principale de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. En pratique, ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques : sels minéraux cationiques (sels de fer ou d'aluminium).

La floculation a pour objectif de favoriser, à l'aide d'un mélange lent, les contacts entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un floc qu'on peut facilement éliminer par les procédés de décantation et de filtration.

Les procédés les plus modernes utilisent du micro sable injectés dans l'effluent afin d'accélérer la décantation des floes. On parle alors d'élimination à floes lestés. Les traitements physico-chimiques permettent un bon abattement des virus. Cependant, leur utilisation, et notamment le dosage de sels de fer et d'aluminium, n'est pas toujours bien optimisée, sinon

maîtrisée. Il y a donc un risque de surcoût lié à une mauvaise utilisation, voire un risque environnemental.

### **1.2.2. La filtration**

La filtration est un procédé physique destiné à clarifier un liquide, qui contient des matières solides en suspension en le faisant passer à travers un milieu poreux. Les solides en suspension, ainsi retenus par le milieu poreux, s'y accumulent ; il faut donc nettoyer ce milieu de façon continue ou de façon intermittente.

La filtration, habituellement précédée des traitements de coagulation-floculation et de décantation, permet d'obtenir une bonne élimination des bactéries, de la couleur, de la turbidité et, indirectement, de certains goûts et odeurs [15].

### **1.2.3. Flottation**

Le procédé de flottation est utilisé dans le traitement des eaux usées afin d'éliminer la pollution non-soluble contenue dans une eau résiduaire industrielle ou domestique. Dans un premier temps la pollution insoluble contenue dans l'eau s'agglomère sous forme de floes, procédé de coagulation-floculation, puis l'effluent floculé est mélangé à de l'air dissout lors de son injection dans l'appareil de flottation. Les boues sont collectées en surface, et l'eau traitée sort à l'opposé de l'appareil.

## **1.3. Traitement secondaire**

Les traitements secondaires également appelés traitements biologiques visent à dégrader la matière organique biodégradable contenue dans l'eau à traiter. Des micro-organismes mis en contact avec l'eau polluée assimilent la matière organique qui, leur sert de substrat de croissance. L'ensemble de la pollution avec les microorganismes vivants forme la liqueur mixte ou boue biologique contenue dans des bassins de traitement biologique. En règle générale, l'élimination complète de la pollution organique de ces bassins se déroule en conditions aérées par des souches aérobies strictes ou facultatives. Plusieurs procédés existent à ce stade du traitement biologique.

Ce sont les procédés à culture en suspension ou procédés à boues activées, les procédés à culture fixée (disques biologiques rotatifs, lits bactériens, etc.), les procédés à décantation interne (lagunage), les techniques d'épandage-irrigation, etc.

### **1.3.1. Boues activées**

Le traitement par boues activées est très largement utilisé. Il s'agit d'un réacteur qui contient les eaux à traiter, dans lequel est injectée une boue chargée de bactéries. Les bactéries consomment la matière organique et contribuent aussi à l'élimination de l'azote et du phosphore. A la sortie du réacteur, l'effluent passe dans un clarificateur. La boue décantée est séparée en deux flux : l'un rejoint le réacteur (ensemencement) et l'autre est évacué vers la filière des boues. L'action des bactéries dans le réacteur nécessite de l'oxygène.

### **1.3.2. Cultures fixes**

Leur principe de fonctionnement, quelques fois appelé filtre bactérien ou filtre percolateur, qui consiste à faire ruisseler l'eau à traiter, préalablement décantée, sur une masse de matériau de grande surface spécifique servant de support aux microorganismes épurateurs, qui y forment un feutrage ou un film plus ou moins épais, sous lequel une couche anaérobie peut se développer sous la couche aérobie, si son épaisseur est importante.

### **1.3.3. Lagunage**

Le lagunage est un système biologique d'épuration extensive, qui consiste à déverser les eaux usées dans plusieurs bassins successifs de faible profondeur, où des phénomènes naturels de dégradation font intervenir la biomasse qui transforme la matière organique.

On désigne par lagunage ou bassin de stabilisation, toute dépression ou excavation naturelle ou artificielle dans laquelle s'écoulent naturellement ou artificiellement les eaux usées brutes ou décantées, pour ressortir, sans intervention extérieure d'aucune sorte, dans un état où elles ne risquent pas d'altérer la qualité du milieu récepteur.

On peut classer les lagunes en fonction de leur régime ou en fonction de leur place dans la filière épuratoire. On aura donc, selon le premier critère, des bassins de stabilisation :

- Anaérobies : sorte de pré-digesteur exposé à l'air ;
- Aérobie : fonctionnant grâce à une association typique d'algues et de bactéries ;
- Facultatifs : où la zone supérieure est aérobie et la zone inférieure anaérobie ;

On parle aussi, selon le deuxième critère, de :

- Lagunage complet : lorsque l'installation est directement alimentée d'eau brute non décantée ;
- Lagunage secondaire : lorsque l'installation est alimentée d'eau décantée ;
- Lagunage tertiaire : pour une installation directement alimentée d'un effluent traité suivant un procédé conventionnel (boues activées, lits bactériens,) [16].

#### **1.3.4. Biofiltration**

La filtration ou percolation consiste à traiter l'eau par l'intermédiaire du sol ou d'un massif filtrant. On filtre les effluents à raison de quelques centaines de litres d'effluent par mètre carré de massif filtrant et par jour.

- **La filtration des matières en suspension (MES) :**

Plus le sable est grossier, plus la fixation de MES se fera en profondeur. Les MES finissent par colmater le filtre. Pour lutter contre le bouchage du massif filtrant, il faut donc alterner phase de filtration et phase de séchage, l'élimination de MES permet également l'élimination des micro-organismes qui y sont fixés ;

- **L'adsorption des bactéries libres par les grains de sable du filtre :**

Il se forme alors un film biologique contaminé, surtout dans la partie supérieure, ce film va permettre une dégradation microbienne de la matière organique et des substances dissoutes dans l'effluent (phosphates, nitrates, etc.). Cette dégradation consomme de l'O<sub>2</sub> et produit du CO<sub>2</sub>, il faut donc aérer régulièrement le film pour éviter l'asphyxie du milieu.

Les techniques de filtration/percolation permettent l'élimination des « gros » micro-organismes (protozoaires et helminthes) par filtration/adsorption au début du massif filtrant. L'élimination

des virus et des bactéries est fonction du milieu poreux, de la vitesse de percolation, de l'épaisseur du massif filtrant et du niveau d'oxydation de l'eau filtrée.

- **La filtration par le sol et les plantes (filtres plantés) :**

Le sol et les rivières, ont été depuis toujours le réceptacle naturel de la pollution engendrée par l'activité humaine. Les techniques mises en œuvre dans les stations d'épuration des eaux résiduaires urbaines, ne constituent qu'une optimisation de l'auto épuration naturelle qui s'exerce dans ces deux milieux

Plusieurs chercheurs proposent une épuration par les procédés de type extensif qui sont des systèmes d'épuration d'eaux usées par voie naturelle (ou zones humides artificielles), dont le plus connu est le lagunage à microphytes et à macrophytes (bassin de stabilisation, bassin facultatif ou bassin de maturation). Ce système est expérimenté depuis la première moitié du siècle sous climat tempéré et présente de nombreuses possibilités d'adaptation au climat des pays en développement qui est généralement chaud et donc favorable à l'activité bactérienne dont dépend son bon fonctionnement.

#### **1.4. Traitement tertiaire**

Les traitements tertiaires souvent considérés comme facultatif ou complémentaire permettent d'affiner ou d'améliorer le traitement secondaire. De telles opérations sont nécessaires pour assurer une protection complémentaire de l'environnement récepteur ou une réutilisation de l'effluent en agriculture ou en industrie. Les traitements tertiaires visent à améliorer la qualité générale de l'eau. Leur utilisation s'impose lorsque la nature des milieux récepteurs recevant l'eau dépolluée l'exige. On y distingue généralement les opérations suivantes :

- La nitrification ;
- Dénitrification et déphosphoration biologique ou mixte (biologique et physico-chimique) ;
- La désinfection bactériologique et virologique ;

#### **1.4.1. Neutralisation**

Le traitement des eaux par neutralisation consiste à appliquer à l'eau un traitement destiné à lui rendre un pH neutre. Un pH neutre se situe autour de 7, et le traitement s'applique le plus souvent sur des eaux trop acides (dont le pH est inférieur à 7). Une eau trop acide peut avoir des conséquences sur la santé, mais également sur le matériel (corrosion des éléments dans lesquels l'eau circule).

Le procédé de neutralisation utilise un filtre contenant du calcaire, à travers lequel on fait passer l'eau. Le calcaire a pour propriété chimique de neutraliser le gaz carbonique (responsable de l'acidité) dissout dans l'eau. Dès lors, l'eau retrouve un pH neutre. La neutralisation peut aussi être utilisée sur des eaux rejetées par l'industrie avant d'être dirigée vers des stations d'épuration pour y subir d'autres traitements dépolluants [17].

#### **1.4.2. Précipitation**

Elle concerne l'élimination des métaux dissous rencontrés principalement dans les effluents industriels du traitement des surfaces métalliques, des lixiviats d'hydrométallurgie et des eaux de lavage de gaz de combustion d'ordures ménagères et de déchets industriels.

Il existe différents types de précipitations : les précipitations convectives, les précipitations orographiques et les précipitations frontales.

#### **1.4.3. Oxydoréduction**

Les techniques d'oxydoréduction sont utilisées dans la quasi-totalité des domaines du traitement des eaux (préparation d'eaux de consommation, d'eaux industrielles, ou épuration des effluents). Elles peuvent exercer leurs effets de différentes façons, par voie physico-chimique ou biologique, et avec diverses finalités, notamment la précipitation d'un métal dissous, la solubilisation, l'oxydation ou la transformation de formes minérales dissoutes indésirables, ou encore l'action sur les organoleptiques des eaux potables [18].

##### **1.4.3.1. Les principaux usages de l'oxydation et la réduction sont :**

- La désinfection avant usage domestique ou industriel pour éviter tout risque de contamination bactériologique ;
- Précipiter des composés dissous (fer, manganèse, sulfures) ;
- Dégrader des composés organiques en particulier responsables de la couleur, de l'odeur et du goût de l'eau, ou toxiques et qui, plus généralement, contribuent à la demande chimique en oxygène de l'eau ;
- Éliminer l'azote ammoniacal ;
- Transformer des polluants non biodégradables en substances assimilables par les bactéries dans un traitement biologique ultérieur.
- L'élimination de l'oxygène dissous pour limiter le risque de corrosion dans les circuits d'eau industrielle ;
- La conversion du chrome hexavalent en chrome trivalent ;
- La destruction des oxydants résiduels.

#### **1.4.4. Echange d'ions**

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (ex : cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés. Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives : avec R le squelette de la résine.



Lorsque la résine est épuisée ou saturée, la capacité d'échange de la résine est alors nulle. Il convient de remettre l'échangeur d'ions sous forme ionique originelle afin qu'il puisse être réutilisé pour un nouveau cycle : c'est la séquence de régénération. Cette dernière consiste à faire rétrocéder les réactions d'équilibre chimique en apportant une concentration très importante de l'ion qui sera échangé au cycle suivant ( $Na^+$ ,  $OH^-$ ,  $H^+$ ,  $Cl^-$ ). On utilise pour ce faire un produit chimique porteur de cet ion. Il est appelé régénérant ou réactif de régénération (le chlorure de sodium pour  $Na^+$  et  $Cl^-$ , un acide minéral pour  $H^+$ , la soude caustique pour  $OH^-$ ).

#### **1.4.5. Désinfection**

La désinfection est une étape essentielle de la filière de traitement. Elle assure la désactivation des germes pathogènes et des virus dans l'eau. La bonne qualité bactériologique des eaux distribuées est le critère principal de la notion de potabilité d'une eau [19].

La stérilisation consiste à ajouter une dose de chlore ou de l'eau de javel à l'eau filtrée, avant l'alimentation des réservoirs de stockage. Ceci permet la destruction des germes pathogènes et de fournir un taux de stérilisant libre pour garantir une désinfection totale de l'eau et une protection durant son stockage et son acheminement dans le réseau de distribution.

Il existe actuellement trois méthodes courantes pour la désinfection de l'eau [20]:

- La chloration de l'eau.
- La stérilisation par les rayons U.V
- Ozonisation.

## 1. GENERALITES SUR L'ADSORPTION

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface, entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Dans ce phénomène, les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, sont responsables de la cohésion des phases condensées (liquides ou solides) [21]. La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée « adsorbant », les molécules ainsi adsorbées constituent « l'adsorbat ». Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante, il y aura donc adsorption [22].

## 2. L'ADSORPTION

L'adsorption est une technique de séparation très fréquemment utilisée, adoptée pour le traitement de l'eau et des effluents industriels, elle a été proposée pour la première fois par Kayser en 1881 [23]. Le fait inverse de l'adsorption c'est la désorption, ce phénomène a été proposé en 1909 par M. C. Bain [24,25].

L'adsorption est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides [26,27,28].

On utilise presque exclusivement le charbon actif comme adsorbant grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique et hétérogénéité chimique et structurale).

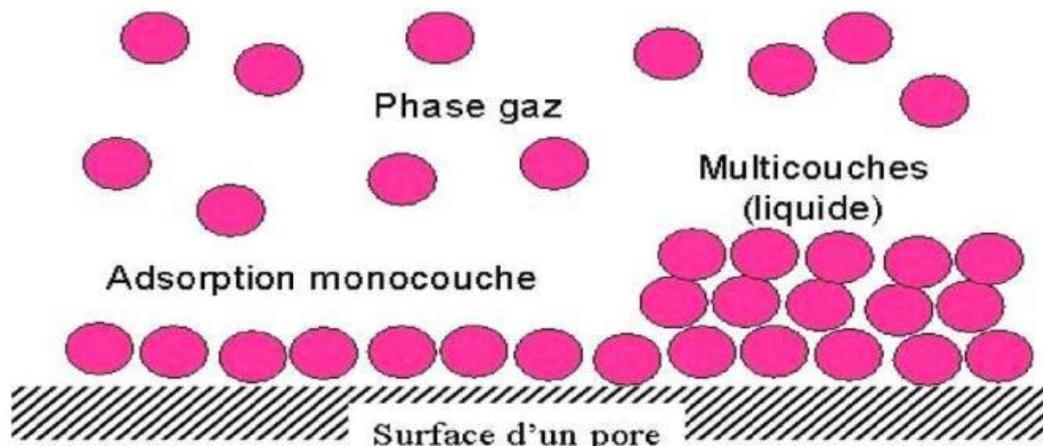


Figure 2.1 : Phénomène d'adsorption [29].

### 3. TYPES D'ADSORPTION

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

#### 3.1. Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [30].

L'adsorption physique se caractérise par une chaleur d'adsorption très faible (<10kcal) avec une température basse et une réversibilité parfaite ; c'est à dire une augmentation de la température ou diminution de la pression engendre l'apparition du phénomène de désorption. Par élévation de la pression, il y aura formation de plusieurs couches superposées [31].

#### 3.2. Adsorption chimique

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimie-sorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [32].

La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [33]. Il existe deux types d'adsorption chimique.

**Tableau 2.1. La différence entre la physisorption et la chimisorption [34].**

| <b>Propriétés</b>  | <b>Adsorption physique</b>  | <b>Adsorption chimique</b>                    |
|--|---|---|
| <b>Type de liaison</b>   | Physique  | Chimique                                      |
| <b>Chaleur d'adsorption</b>                                    | $\leq 6$ Kcal/mole  | $>10$ Kcal/mole                               |
| <b>Température du processus.</b>                               | Favorisée par abaissement de la température   | Favorisée par accroissement de la température |
| <b>Désorption</b>  | Facile  | Difficile                                     |
| <b>Spécificité</b>   | Non spécifique  | Spécifique (dépend de la nature des liens)    |
| <b>La distance entre les molécules et la surface de solide</b> | Grande  | Petite  |
| <b>La vitesse d'adsorption</b>                                 | Rapide  | Lente   |
| <b>Les énergies de liaisons</b>                                | 0 à 40 KJ/mole  | $>40$ KJ/mole                                 |
| <b>Prise de saturation</b>                                     | Phénomène multicouches  | Phénomène monocouches                         |
| <b>La nature de l'adsorbat</b>                                 | La quantité de l'adsorbat est élevée, dépend d'avantage de l'adsorbat que sur l'adsorbant | Dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat        |

#### **4. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION**

De nombreux facteurs ont une influence sur l'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, les principaux sont :

##### **4.1. Nature de l'adsorbant**

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière

a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobe ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [35,36].

#### **4.2. La nature de l'adsorbat :**

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

#### **4.3. La porosité :**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [37].

#### **4.4. Polarité :**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [37].

#### **4.5. Potentiel d'hydrogène :**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [38].

Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [37].

#### **4.6. La température**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques [37].

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer les températures du processus dès le départ.

### **5. MECANISME DE L'ADSORPTION DANS LES SOLIDES POREUX**

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air.

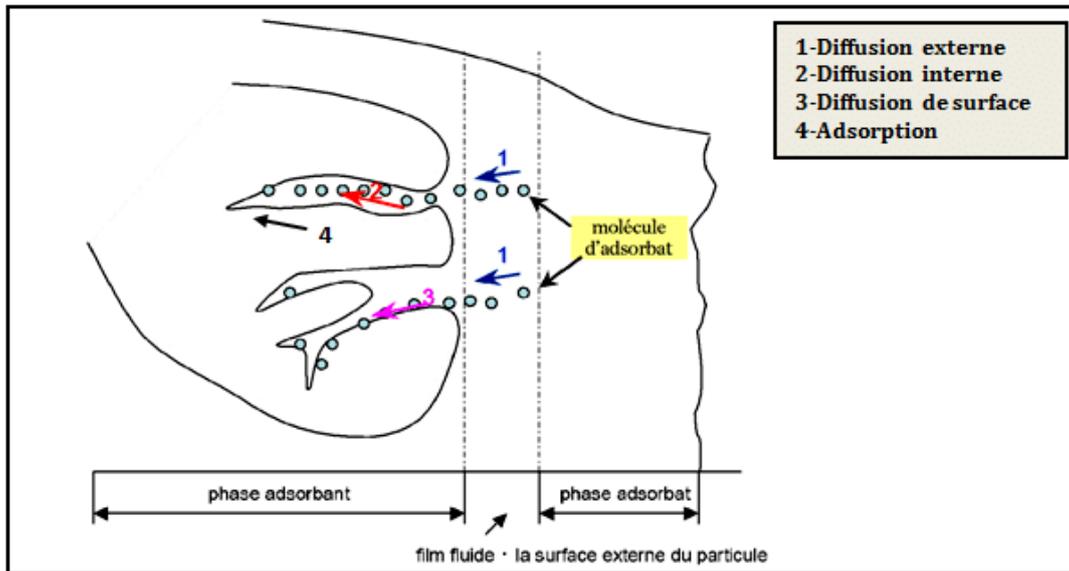
Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible.

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons (composés-adsorbant) sont de deux types :

- Liaisons de fortes énergies ( $>80 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;
- Liaisons de faibles énergies ( $< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.
- 

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués [39] :

- Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions.
- Adsorption par liaison hydrogène.
- Adsorption par les forces de Van der Waals .
- Rétention hydrophobe.



**Figure 2.2: mécanisme de transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain[40,41] .**

## 6. 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).

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique.

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.

Cependant, les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux.

## **6.1. Modèles des isothermes :**

### **6.1.1. Isotherme de Langmuir**

La théorie de Langmuir a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [42] :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [43] :

$$Q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Eq.2.1}$$

La forme linéaire de cette équation s'écrit comme suite :

$$C_e \cdot q_e = \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad \text{Eq.2.2}$$

En traçant la droite :

$$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e) \quad \text{Eq.2.3}$$

Où :

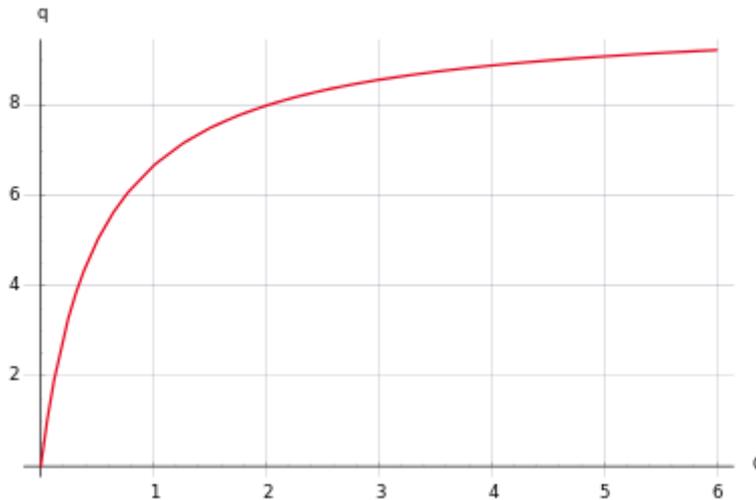
$C_e$  : Concentration du soluté en phase liquide à l'équilibre, en (mg/l) ;

$Q_{es}$  : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/L) ;

$Q_m$ : capacité maximale d'adsorption de la mono couche, en (mg/g) ;

$K_L$  : constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption (L/mg).

On détermine la valeur de la capacité maximum d'adsorption de la monocouche  $Q_m$  et la constante de Langmuir  $K_L$  [33].



**Figure 2.3 : Graphe explicatif de l'isotherme de Langmuir.**

### **6.1.2. Isotherme de Freundlich :**

Le modèle simple et empirique de Freundlich (1909) est le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment ceux de l'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées [44].

C'est un modèle empirique largement utilisé pour la représentation expérimentale de l'équilibre d'adsorption. L'isotherme se présente sous la forme :

$$Q = K_F C_e^{(1/n)} \quad \text{Eq.2.4}$$

La linéarisation de cette équation en échelle logarithmique a le plus souvent la forme suivante

$$: q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Eq.2.5}$$

En traçant  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$  [33].



**Figure 2.4 : graphe explicatif de l'isotherme de Freundlich.**

### **6.1.3. Isotherme de BET (BRUNAUER, EMMET, and TELLER) :**

Ce modèle plus récent admet la formation de multicouches d'adsorbat, et rend compte également du phénomène de saturation. Il fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de sa concentration  $C_0$  de saturation.

Il est représenté par l'équation suivante [45] :

$$\frac{Q_t}{Q_m} = \frac{K \cdot ct/c_0}{(1-ct/c_0)[1+(k-1)\frac{ct}{c_0}]} \quad \text{Eq.2.6}$$

où :

$q_t$  : la capacité de rétention au temps  $t$  ;

$q_m$ : la capacité de rétention mono moléculaire ;

$C_t$  : la concentration au temps  $t$  ;

$C_0$ : la concentration initiale ;

$K$  : La constante d'adsorption.

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci-dessous :

$$\frac{ct}{qt(c_0-ct)} = \frac{1}{qm \cdot K} + \frac{K-1}{qm \cdot k \left(\frac{ct}{c_0}\right)} \quad \text{Eq.2.7}$$

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

## **7. CHARBON ACTIF**

Le conseil européen des fédérations de l'industrie chimique (C.E.F.I.C) [40] définit les charbons actifs comme étant des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ces matériaux sont capables d'adsorber une large variété de substances sur leurs surfaces internes, ils sont en conséquence appelés adsorbants [45]. Le charbon actif dans son sens le plus large est un terme qui englobe un large éventail de matières carbonées amorphes qui présentent une très grande porosité et une aire de surface étendue inter-particulaire importante. Ces qualités confèrent au charbon actif un grand pouvoir d'adsorption. Ce processus physico chimique est utilisé dans les filières d'eau pour fixer les substances difficiles à éliminer par un traitement classique et pour éliminer les substances humiques (responsable de la couleur), les goûts, les odeurs, les phénols, et les crésols, ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables. Les composés retenus sont les adsorbats, et le charbon actif est l'adsorbant [40].

La transformation en charbon actif doit se passer par deux étapes : la carbonisation et l'activation.

## **8. ORIGINE DU CHARBON ACTIF**

La qualité du charbon actif est considérablement influencée par le précurseur de départ et les différents traitements effectués. Les charbons actifs (CA) sont des matériaux de carbones poreux engendrés à partir de matières premières animale ( les os) ou végétales, de différentes sources [46] comme les bois[47,48] , les coques d'arachide [49], les noix de coco[50] ; les noyaux de cerises [51] , bagasse, le bambou, les tiges de coton [52] , les écorces d'orange[53] , les noyaux d'abricot [54], les noyaux d'olives [55] , les quenouilles [56] , et d'autres biomasses [57], les déchets solides des usines de production des jus de fruits [58,59] et les noyaux des dattes [60,61] ; déchet du marc de raisin que nous avons choisi d'utiliser dans ce travail .

## 9. PREPARATION DU CHARBON ACTIF

La production du charbon actif s'effectue soit par activation physique ou bien par activation chimique. Dans le cas de l'activation chimique, il y a généralement une seule étape de traitement thermique combiné à un traitement chimique. Dans le cas de l'activation physique, la préparation se fait selon deux étapes : la pyrolyse de différentes matières premières carbonées suivie d'une activation physique [62].

### 9.1. Pyrolyse :

La pyrolyse est une étape nécessaire pour transformer la matière en carbone. Le charbon issu de la matière organique d'origine végétale est très caractéristique : c'est une matière fibreuse qui présente une infinité de pores (quelques Angströms  $\text{A}^\circ$ ) obstrués par la matière organique. Pour être transformée en charbon active, la matière organique d'origine végétale doit être débarrassée de tous ces pores. Pour cela, on chauffe à de très haute température entre 400 et 1000°C. La matière organique est détruite et on obtient un squelette carbone qui lui possède des propriétés particulières [63,64].

### 9.2. L'activation chimique

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau traité préalablement est imprégné dans l'agent activant puis pyrolyse sous atmosphère inerte. Les agents utilisés sont :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [65,66],  $\text{ZnCl}_2$  [67],  $\text{KOH}$  [68,69],  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etc. La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule Etape. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800°C, valeurs inférieures aux températures usuelles d'activation physique.

L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique, ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en termes de volume poreux, de répartition de taille de pore et de composition chimique de la surface.

Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activant sont mieux adaptés) et par les propriétés requises par le produit final. Tseng et al [68] ont montré que l'activation par  $\text{KOH}$  est plus efficace que par les agents classiques  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{ZnCl}_2$ .

## 10. PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES DU CHARBON ACTIF

### 10.1. Structure du charbon actif

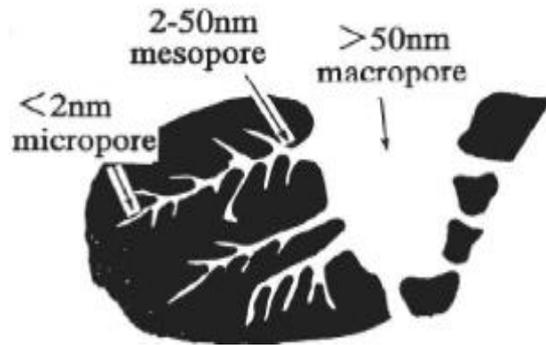
Selon la classification de [70] l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) les tailles des pores sont réparties en 3 groupes :

**Tableau 2.2 : Distribution de la taille des micropores d'une fibre de charbon actif.**

| Pores      | Diamètre (nm) | Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g) |
|------------|---------------|------------------------------------|
| Macropores | > 50          | 0.2 – 0.8                          |
| Mésopores  | Entre 2 - 50  | 0.02 – 0.1                         |
| Micropores | < 2           | 0.2 – 0.6                          |

- Les macropores : agissent comme un agent de transport permettant aux molécules adsorbées d'atteindre les pores de plus petite taille situés à l'intérieur de la particule carbonée. Si les macropores ne sont pas importants quant à leur capacité à adsorber en grande quantité, ils interviennent de façon très importante sur la vitesse de diffusion vers les mésopores et les micropores.
- Les micropores : constituent la plus grande part de la surface intérieure et, de ce fait, la plupart de l'adsorption y est réalisée. On considère qu'au moins 90% de la surface active d'un charbon est microporeuse.
- Les mésopores : qui découlent des macropores, agissent comme intermédiaire entre ceux-ci et les pores de petite taille

La structure poreuse de charbon actif en grain ou en poudre est hétérogène, elle comprend des macro-, méso- et micropores. Par contre, la structure poreuse pour les fibres de charbon actif est plus homogène.



**Figure 2.5 : Image explicative sur les différents types des pores d'un charbon actif.**

### **10.2. Propriétés physiques**

La structure d'un charbon est caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée accessible aux molécules par unité de masse de charbon. Ces propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation du charbon actif.

Le charbon actif est connu pour avoir une grande surface spécifique, généralement comprise entre 800 et 2500 m<sup>2</sup> /g. Il présente également une distribution de taille de pores très variée, incluant à la fois des micropores (de diamètre  $f_p < f_p < 50$  nm). Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques [71] .

Généralement ce sont les micropores (voire les mésopores) qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores interviennent dans le transport des molécules jusqu'à la structure interne.

### **10.3. Propriétés chimiques :**

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du charbon actif.

D'abord, le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances, et qui varie énormément en fonction de la matière première employée. La proportion de cendres peut aller de 1% massique pour un charbon préparé à partir d'une matière première pure, à plus de 10% massique dans le cas d'un charbon à base de bois ou de houille. Les composés susceptibles d'être présents dans les cendres (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 charbon actif et l'adsorbat. Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation [72].

Le taux de cendres est obtenu par mesure de la masse de résidu solide après combustion du charbon entre 600 et 800°C. 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. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du charbon actif et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution. La teneur en éléments C, H, N, S, O est le plus souvent mesurée par analyse des gaz émis lors de la combustion ou pyrolyse du charbon.

## **11.UTILISATION DU CHARBON ACTIF**

Les différentes caractéristiques du charbon actif peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements d'eau et d'air. D'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant hydrogénation, oxydation, halogénéation, hydratation, isomérisation et polymérisation.

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [73]:

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traitement biologique (ce procédé est utilisé au niveau de la station d'épuration de l'unité Couvertex de Aïn-Djasser, Wilaya de Batna, pour l'élimination des colorants).

- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).
- L'action catalytique en tant que support de catalyseur. Le charbon exerce un effet catalytique lors de la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore libre :



Ainsi, on effectue la déchloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès.

Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation.

L'objectif de cette étude consiste en la préparation de charbon actif à partir de déchets de la vinification afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux. L'activation est réalisée par deux méthodes acide et basique. Donc cette étude présente un intérêt double. Tout d'abord, il s'agit de préparer de charbon actif (valoriser les résidus de la vinification). En second lieu, d'utiliser ce charbon dans le traitement des eaux. Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyses utilisées suivantes : Microscopie électronique à balayage (**MEB**), la Diffraction des Rayons X (**DRX**), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (**IRTF**), l'indice d'iode. En ce qui concerne les caractéristiques physico-chimiques des échantillons de charbon brute et de charbon activé (La teneur d'humidité **H%**, le Taux d'activation **Ta%**, le Rendement **R%**, le Taux de cendre **TC%** ont été également déterminés.

## 1. MATERIELS

Le matériau brut que nous avons testé est produit à partir du marc de raisin (déchet de la vinification)



**Figure 3.1 : Le marc de raisin obtenu après rinçage et séchage.**

## 2. PREPARATION DU CHARBON ACTIF

En littérature, ils existent plusieurs méthodes de préparation des charbons actifs, physique et chimique. La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de la vinification par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études [74,75]

Le choix de l'activation chimique vient de fait que la préparation du charbon actif se fait à basse température et un coût d'activation moindre. En plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique [76].

Pour notre pays, il est très important de penser à valoriser ces résidus de l'agriculture pour préparer des charbons actifs très utiles dans le traitement des eaux.

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des charbons actifs à partir de déchets de la vinification afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux. L'activation est réalisée chimiquement par les deux voies, acide et basique

## **2.1. L'activation**

Le déchet est d'abord lavé avec de l'eau distillée et séché à l'étuve pendant 12 heures. Ensuite, l'échantillon est moulu et tamisé pour obtenir une granulométrie finale entre 1.00 et 2.00 mm.

Une solution aqueuse de  $H_2SO_4$  10% est mélangée en proportion 1/1 avec l'échantillon pendant 48 heures. Une fois nettoyé et lavé, on laisse le matériau sécher sur une planche à température ambiante pendant 6 heures, puis à 110 °C pendant 24 heures dans une étuve. On obtient d'un matériau sec, d'une couleur marron clair homogène (CB) [77].

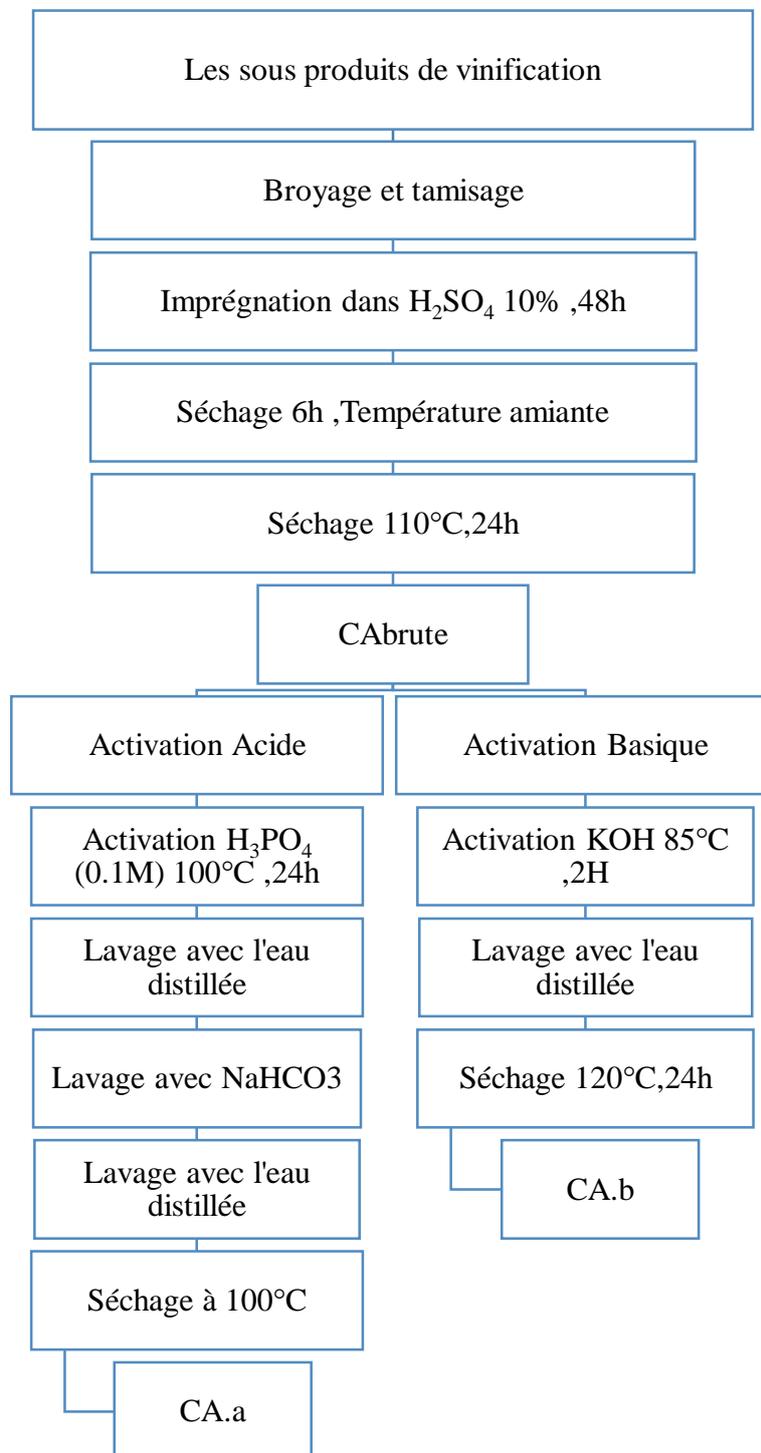
### **2.1.1. Activation basique**

L'activation basique est effectuée en se servant de la solution d'hydroxyde de potassium (KOH) [78]. Le charbon actif est immergé dans 100 ml de KOH sous agitation à 85 °C pendant 2 h. Le liquide est ensuite séparé par filtration sous vide, le CA.b est lavé de nouveau avec l'eau distillée, jusqu'à atteindre un pH de 6 dans l'eau résiduelle. Ensuite, séché à 120 °C pendant 24 h.

### **2.1.2. Activation acide**

L'activation acide est réalisée au moyen de l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), comme décrit par Soleimani et al. (2008). Le charbon actif est imprégné avec une solution de  $H_3PO_4$  (0.1M). Le mélange est chauffé dans une étuve à 100 °C pendant 24 h. le charbon activé par l'acide (CA.a) est lavé avec de l'eau distillée puis avec la solution de  $NaHCO_3$  pour neutraliser l'acidité. Avant

séchage à 100 °C, le CA.a est lavé de nouveau avec l'eau distillée, jusqu'à atteindre un pH de 6 dans l'eau résiduelle.



**Figure 3.2 : Protocoles d'activation des sous-produits de la vinification.**

### 3. CARACTERISATION DES ADSORBANTS

L'emploi de ces supports adsorbants dans le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption du charbon utilisé [79].

#### 3.1. Analyses physico-chimiques des charbons bruts et activés

##### 3.1.1. La teneur en humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve [80].

On met 0.5 g de charbon actif dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C en régressant la masse jusqu'à ce que son poids devient constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repèse. Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante :

$$H\% = (M3 - M2) / M1 * 100 \quad \text{Eq.3.1}$$

M1 : la masse initiale du CA utilisée en (g)

M2 : la masse du creuset rempli après séchage en (g)

M3 : la masse du creuset rempli avant séchage en (g)

##### 3.1.2. Le taux de cendre

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif, le taux de cendre est déterminé par la méthode décrite en littérature [80].

Un échantillon de 0.5g de charbon actif est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures puis placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est introduit dans un four réglé à 650°C est maintenu pendant 3 heures à cette température. Après refroidissement à température ambiante on pèse à nouveau le creuset. Le taux de cendre (% C) est calculé comme suit :

$$C\% = (M3 - M2) / M1 * 100 \quad \text{Eq.3.2}$$

M1 : la masse initiale du CA utilisé en (g)

M2 : La masse du creuset avant carbonisation en (g)

M3 : La masse du creuset rempli après carbonisation en (g)

### 3.1.3. Efficacité de l'activation :

L'efficacité de l'activation R(%) est définie comme le rapport entre la masse de charbon actif produit après activation et la masse de la matière première utilisée avant activation [81].

$$R\% = \frac{\text{masse charbon activé}}{\text{masse avant activation}} \quad \text{Eq.3.3}$$

### 3.1.4. Indice d'iode

L'indice d'iode permet de mesurer le contenu des micropores d'un charbon actif. Selon cette méthode [80].

Dans un bécher de 100 mL, .02 g du charbon actif (CA) préalablement séché à l'étuve pendant 24 heures à 105°C est mise en contact avec 20 mL de la solution d'iode à 0.02 N .

Le mélange est agité pendant 4 à 5 minutes puis filtré. Par la suite, on procède au dosage 10mL du filtrat par une solution de thiosulfate de sodium Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 0.1 N.

L'amidon a été utilisé comme indicateur coloré. Ainsi, à l'équivalence (décoloration), on note le volume de la solution de thiosulfate. L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante:

$$ID = \frac{\left( \frac{C_{thio} \cdot V_{thio}}{2V_{I_2}} \right) \cdot M_{I_2} \cdot V_{ads}}{mca} \quad \text{Eq.3.4}$$

C<sub>0</sub> : la concentration initiale de la solution d'I<sub>2</sub> (en mol /L) ;

C<sub>thio</sub> : la concentration de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( en mol/L) ;

V<sub>thio</sub> : le volume de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'équivalence (en mL) ;

V<sub>I<sub>2</sub></sub> : le volume d'iode dosé ( en mL) ;

M<sub>I<sub>2</sub></sub> : la masse molaire d'I<sub>2</sub> ( en g/mol) ;

V<sub>ads</sub> : le volume d'adsorption ( en mL) ;

mca : la masse du charbon actif utilisée ( en g) ;

### **3.1.5. Détermination de l'indice de bleu de méthylène (BM) :**

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [82].

L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 130 Å<sup>2</sup> [83]

Dans un erlenmeyer de 250 mL , 0.1 g de charbon actif préalablement séché et 100 mL de solution de bleu de méthylène à  $1.944 * 10^{-5}$  M ont été introduit .

Le mélange est agité pendant 20 minutes puis filtrer. La concentration résiduelle en bleu de méthylène a été déterminé e à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde de ( $\lambda= 620$  nm).

$$\mathbf{BM(mg/g)=\frac{(c_i-c_r)V_m}{m_{ca}} * 100} \quad \mathbf{Eq.3.5}$$

$C_i$  : concentration initiale de la solution de la solution de BM (en mol/L) ;

$C_r$  : concentration résiduelle de la solution de BM ( en mol/L) ;

$V$  : volume de la solution de BM (en mL ) ;

$M$  : masse molaire de BM ;

$M_{ca}$  : masse du charbon actif utilisé ( en g ) ;

### **3.1.6. Le pH de point de charge nulle (pHpzc)**

Le pH<sub>pzc</sub> ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [84] .

Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH<sub>pzc</sub> est de Préparer des solutions de chlorure de sodium (NaCl) 0.1 M à des pH différents ; 2, 4, 6, 8, 10. Les valeurs des pH ont été ajustées en utilisant des solutions d'hydroxyde de sodium et l'acide chlorhydrique. Ainsi, 0.1g de charbon actif ont été mise en contact avec 20 mL de chaque solution par échantillon. Le mélange a été mis sous agitation magnétique pendant 72 heures. La suspension a été filtrée à travers un papier filtre, et le pH

final est alors déterminé. On porte sur un graphe  $\Delta\text{pH} = f(\text{pHi})$  où  $\Delta\text{pH} = (\text{pHf}-\text{pHi})$ , l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

### **3.1.7. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

On analyse les échantillons par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg.  $\lambda = 2d \sin \theta$  Où :

$\lambda$ : La longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$ )

d: La distance interréticulaire entre les plans diffractant.

$\theta$ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

Le domaine de l'angle ( $2\theta$ ) est compris entre 10 et 80°.

### **3.1.8. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant [85].

Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat. L'appareil utilisé est FTIR-8900.

### **3.1.9. Microscope électronique à balayage (MEB)**

Nous avons mis en évidence et afin de déceler éventuellement des différences de morphologie dans la fabrication des charbons, des photos ont été prises à l'aide d'un microscope électronique

Cette technique très pointue de visualisation des surfaces d'échantillons solides, permet à la fois de voir la forme des grains et leur taille individuelle [86,87] ; et de déterminer les principaux éléments chimiques constituant les matériaux.

## **4. OPTIMISATION DES CONDITIONS D'IMPREGNATION**

L'effet de plusieurs paramètres opératoires tel que la masse du charbon actif, le pH de la solution, et le temps de l'imprégnation du support ont été étudiés.

Afin de déterminer les conditions optimales, nous avons effectué des essais d'adsorption de l'eau usée sur chaque échantillon préparé.

### **4.1. Effet du temps d'imprégnation**

Pour effectuer des tests de cinétique d'adsorption, les trois charbons actifs préparés à avec une masse de 1 g. On suit la variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps (Heures) pour chaque taux d'imprégnation jusqu'à l'équilibre.

### **4.2. Effet de la masse du support**

L'influence de la masse du charbon actif utilisé comme support est un paramètre important. Au cours de cette étape, on a fait varier la masse de chaque charbon actif préparé entre (0,5- 1 et 2 g). Chaque masse est introduite dans une solution de l'eau usée. L'ensemble est agité pendant un temps déterminé précédemment.

### **4.3. Effet du pH de la solution**

Nous avons réalisé des essais d'adsorption de l'eau usée, en présence d'une masse égale à 1 g de charbon. Le pH est ajusté successivement à (2, 4, 6, 8, 10, et 12) en utilisant des solutions de NaOH et HCl à 2M, et mesuré avec le pH mètre.

# 1. CARACTERISATION DES CHARBONS BRUTS ET ACTIVES

Il est très important de caractériser les charbons actifs obtenus par les différents traitements avant leurs applications pour l'élimination de polluants.

## 1.1. Analyses physico-chimiques des charbons

Les résultats d'analyses d'humidités, des taux de cendre et des indices d'iode des charbons actifs étudiés sont indiqués dans le **tableau 4.1**.

**Tableau 4.1 : L'humidité, le taux de cendre et l'indice d'iode des charbons actifs étudiés.**

| Echantillons                  | Charbon brute (CB) | Charbon A.Acide (CA.a) | Charbon A.Basique (CA.b) |
|-------------------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|
| Humidité%                     | 8%                 | 4%                     | 6%                       |
| Taux de cendre%               | 8%                 | 6%                     | 32%                      |
| Indice d'iode mg/g            | 158,6              | 951                    | 151,5                    |
| Indice Bleu de méthylène mg/g | 444,93             | 613,17                 | 420,5                    |
| Efficacité d'activation (%)   | 70%                | 64%                    | 80%                      |

A partir des résultats du **tableau 4.1** on remarque que les niveaux de cendres 8% pour le CB 6% pour le CA.a sont relativement faible, contrairement pour le CA.b qui est 32%.

L'un des paramètres influençant les propriétés d'adsorption du charbon est sa teneur en cendres. Ce paramètre a un effet significatif sur la qualité du charbon actif. Il apparaît qu'une teneur élevée en cendres diminue la surface spécifique.

Par conséquent, la teneur en cendres d'un bon adsorbant ne doit pas être trop élevée, c'est-à-dire inférieure à 20% [88].

Une teneur en cendres trop élevée (>20%) réduit l'activité du charbon, son potentiel de réactivation et peut générer des fuites d'impuretés (sels minéraux). Le taux de cendres rapporté

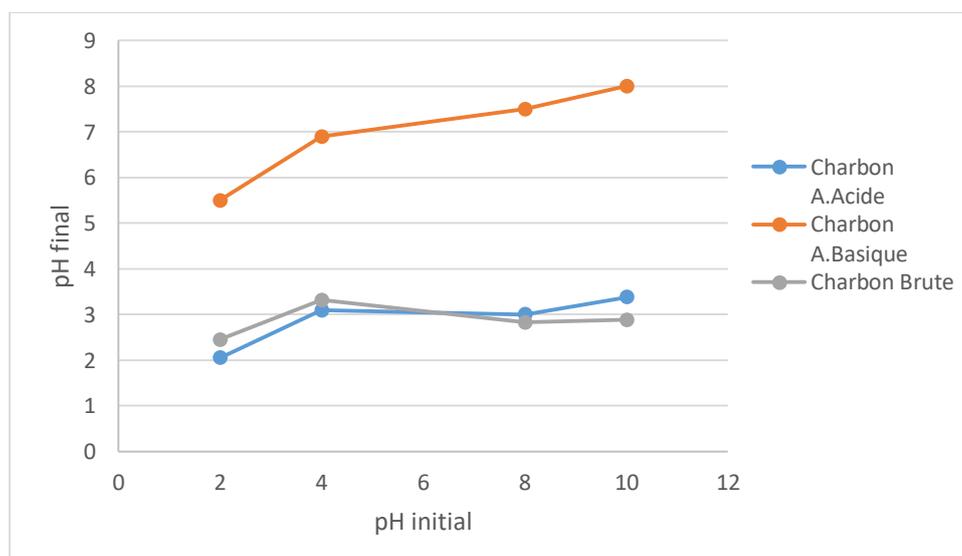
dans cette étude est une indication de la bonne capacité d'adsorption des charbons actifs synthétisés. De plus, cette étude montre que l'activation avec l'acide présente une faible teneur en cendres par rapport à l'activation par la base. Ceci pourrait être attribué à l'action corrosive vude l'acide qui élimine les impuretés sur les précurseurs [89].

Le taux de cendres de la base est élevé par rapport aux deux autres suggèrent que ce charbon est encore riche en matière minérale après activation. Le résultat obtenu est peut être du à une erreur de manipulation ou la nature de l'agent chimique a donc une influence considérable sur la teneur en cendres.

L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance des charbons actifs. Il donne une bonne idée sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire. Ces résultats montrent clairement que l'indice d'iode le plus élevé de 951 mg/g a été obtenu par le charbon activé par voie acide. D'après la description technique de SILEX INTERNATIONAL sur le critère de qualité d'un charbon actif, l'indice d'iode doit être supérieur à 950 mg/g. Parmi les charbons actifs élaborés, le charbon activé par la voie acide remplit ce critère de performance. Les variations des valeurs de l'indice de bleu de méthylène vont de 420,5 mg/g à 613,17 mg/g. Il est à noter que l'échantillon ayant développé le meilleur indice d'iode est celui qui a le meilleur indice de bleu de méthylène.

## 2. Le pH de point de charge nulle (pHpzc)

La **Figure 4.1** , présente les courbes de détermination de pH au point de charge nulle des charbons actifs élaborés.



### Figure 4.1 : Détermination de pH<sub>Hpzc</sub> des charbons actifs élaborés.

La valeur du pH<sub>Hpzc</sub> permet de déterminer le caractère acide ou basique du charbon actif et de connaître, en fonction du pH de la solution, sa charge nette de surface. Si les deux, charbon et molécule polluante, sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer l'adsorption préférentielle ou défavorable [90].

Les valeurs de pH au point de charge nulle du charbon brute et du charbon activé par voie acide sont inférieurs à la neutralité (pH < 7).

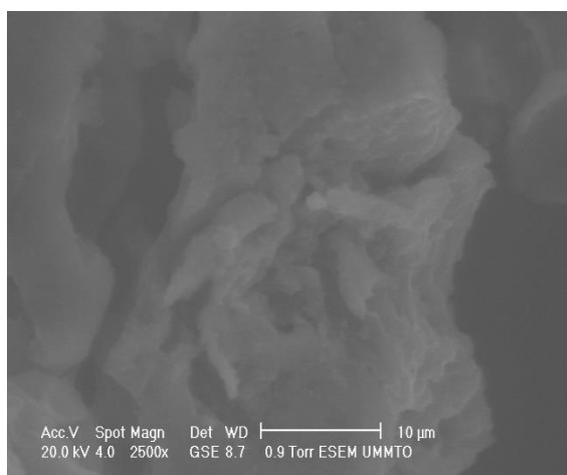
Plus le pH d'une solution s'éloigne du pH<sub>Hpzc</sub> à valeurs inférieures, plus la charge globale du CA devient positive. Il aura donc plus d'affinité avec une espèce chargée négativement.

Le CA.a et le CB ont un pH<sub>Hpzc</sub> acide alors que le CA.b est basique, ce qui indique une teneur élevée en oxygène dans le CA.a et le CB par rapport au CA.b

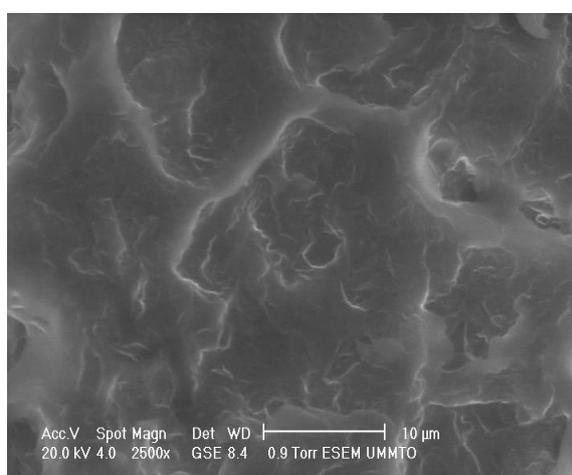
#### 2.1. Analyse MEB

L'examen par MEB a pour but d'illustrer la porosité, surtout celle créée par l'activation. Une porosité développée permet d'augmenter la surface spécifique du charbon et, en conséquence, le nombre de sites actifs.

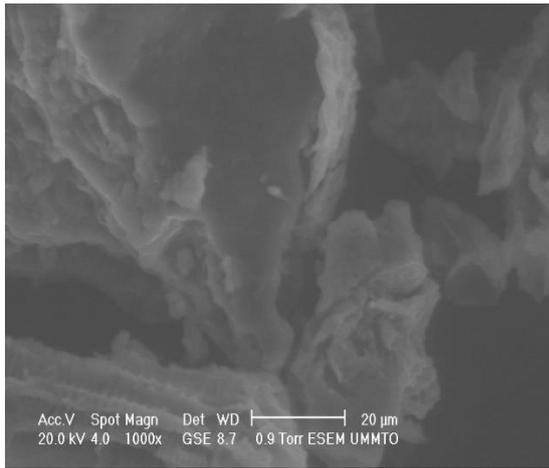
Les images MEB ont été obtenues à l'Université de TIZI-OUZOU. L'échantillon de charbon actif a été observé sous deux grossissements différents qui sont présentés dans les **Figures 4.2 ;4.3 ;4.4**



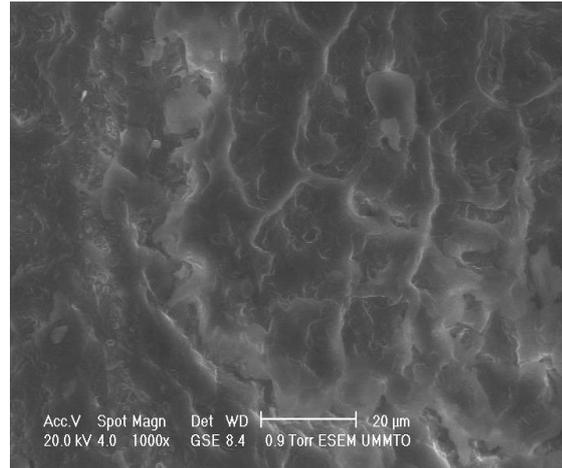
(a)



(b)



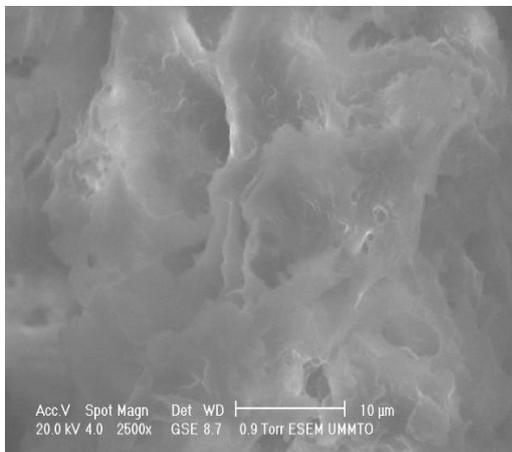
**(c)**



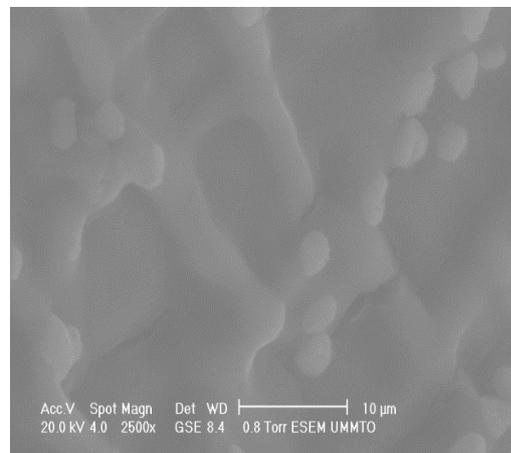
**(d)**

**Figure 4.2 : Photographie au M.E.B du Charbon brute .**

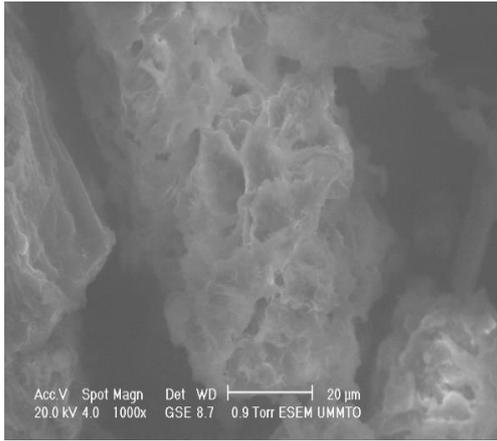
**(a) grossissement 10μm avant adsorption ;(b) grossissement 10μm après adsorption ;  
 (c) grossissement 20μm avant adsorption ;(d) grossissement 20μm après adsorption.**



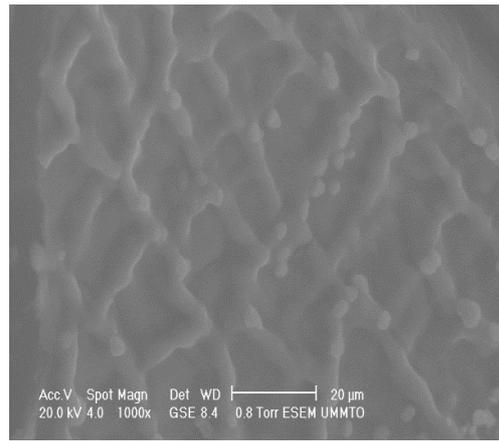
**(a)**



**(b)**



(c)

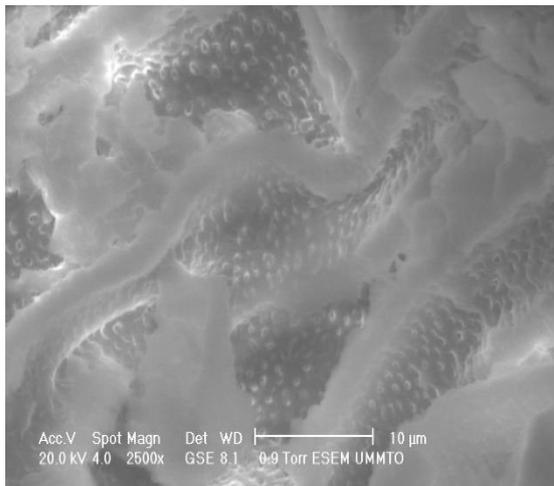


(d)

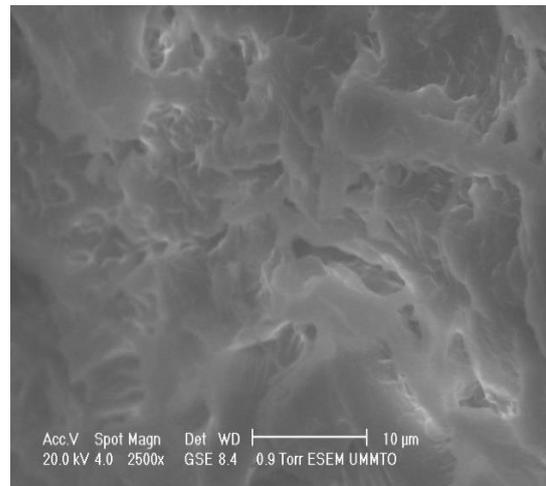
**Figure 4.3 : Photographie au M.E.B du Charbon activé par voie acide**

**(a) grossissement 10μm avant adsorption ;(b) grossissement 10μm après adsorption ;**

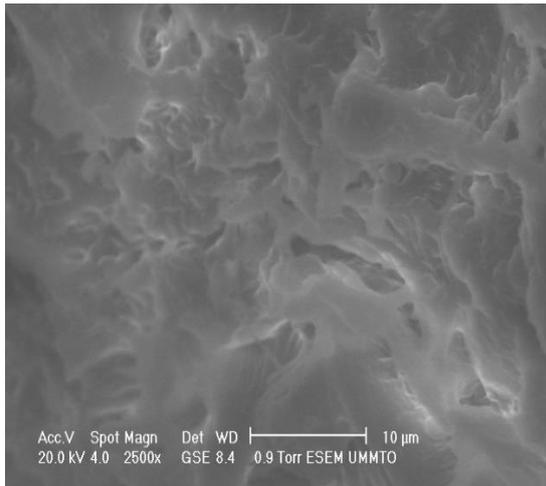
**(c) grossissement 20μm avant adsorption ;(d) grossissement 20μm après adsorption.**



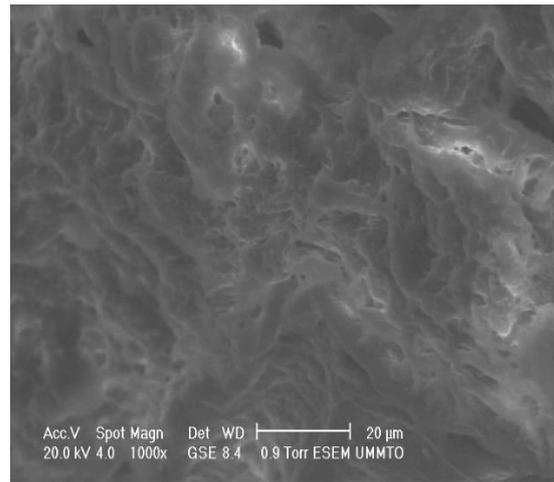
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figure 4.4 : Photographie au M.E.B du Charbon activé par voie basique.**

**(a) grossissement 10μm avant adsorption ;(b) grossissement 10μm après adsorption ;**

**(c) grossissement 20μm avant adsorption ;(d) grossissement 20μm après adsorption.**

Les morphologies de surface des matériaux préparés sont assez différentes, bien que le fait qu'ils proviennent tous de la même biomasse. La différence de texture entre CA.a, CA.b et CB pourrait être attribuée au type d'agent activateur utilisé lors de leur synthèse. Ces observations indiquent une fois de plus que l'agent d'activation a certains effets pendant l'activation et donc sur la création de pores.

Les figures montrent que l'opération d'activation, surtout acide (CA.a), induit un développement conséquent de la porosité par éclatement des pores naturellement existants ou induits par le traitement. Et tout ça peut être expliqué par une forte attraction entre les ions et l'adsorbant.

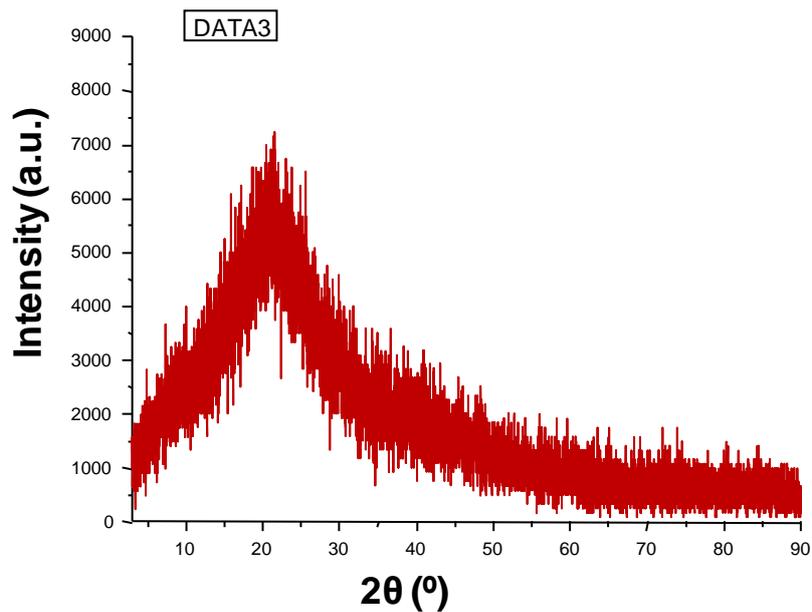
## **2.2. Analyse DRX**

Pour la caractérisation du charbon actif on utilise l'un des techniques de caractérisation des métaux pour identifier la structure du carbone actif fabriqué.

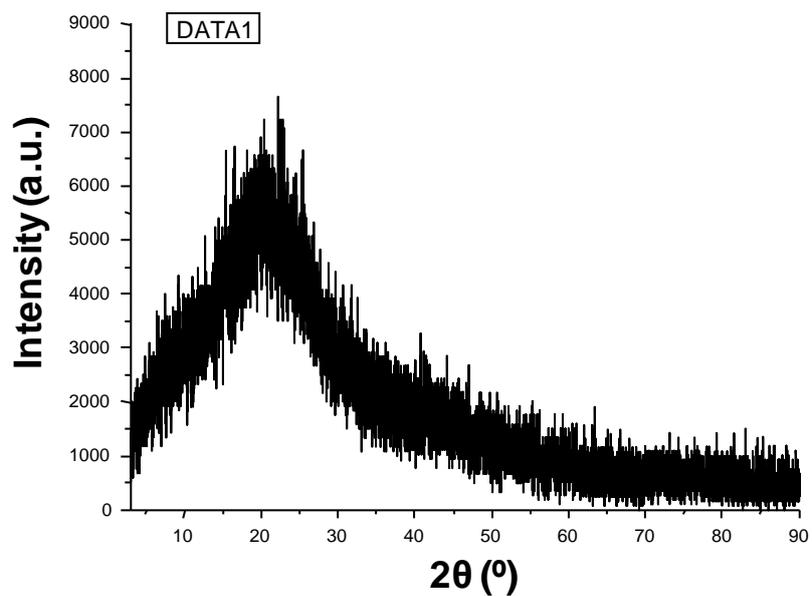
La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines et amorphes présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est

faible, les raies de diffraction apparaissent larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

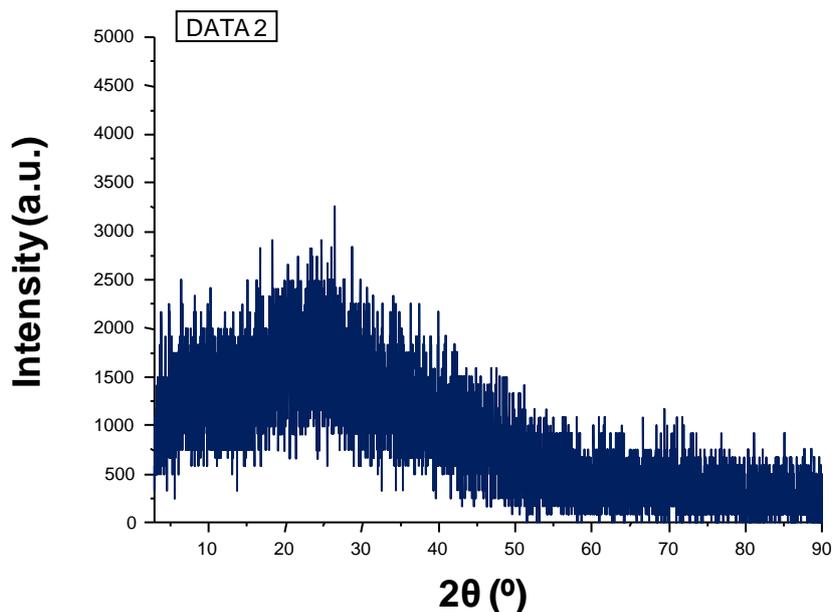
L'analyse des échantillons préparés a été réalisée au laboratoire des DRX au niveau de l'université de Blida. Les résultats de notre analyse par DRX sont présentés dans les **figures 4.5 ;4.6 ;4.7.**



**Figure 4.5: Diagrammes de diffraction des rayons X du charbon actif brut**



**Figure 4.6: Diagrammes de diffraction des rayons X du charbon activé par voie acide**



**Figure 4.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X du charbon activé par voie basique**

La figure 4.6 présente le spectre du carbone activé par l'acide. D'après la structure du spectre on peut conclure que la structure du carbone activé par voie acide a la même structure amorphe que dans la figure 4.5, On peut dire que les pores du charbon sont activés par l'acide. Donc, toutes les particules présentent des phases amorphes mais avec des impuretés.

Les diagrammes de diffraction de différents charbons actifs montrent presque la même allure et présentent les mêmes pics de diffraction à  $2\theta = 20^\circ$

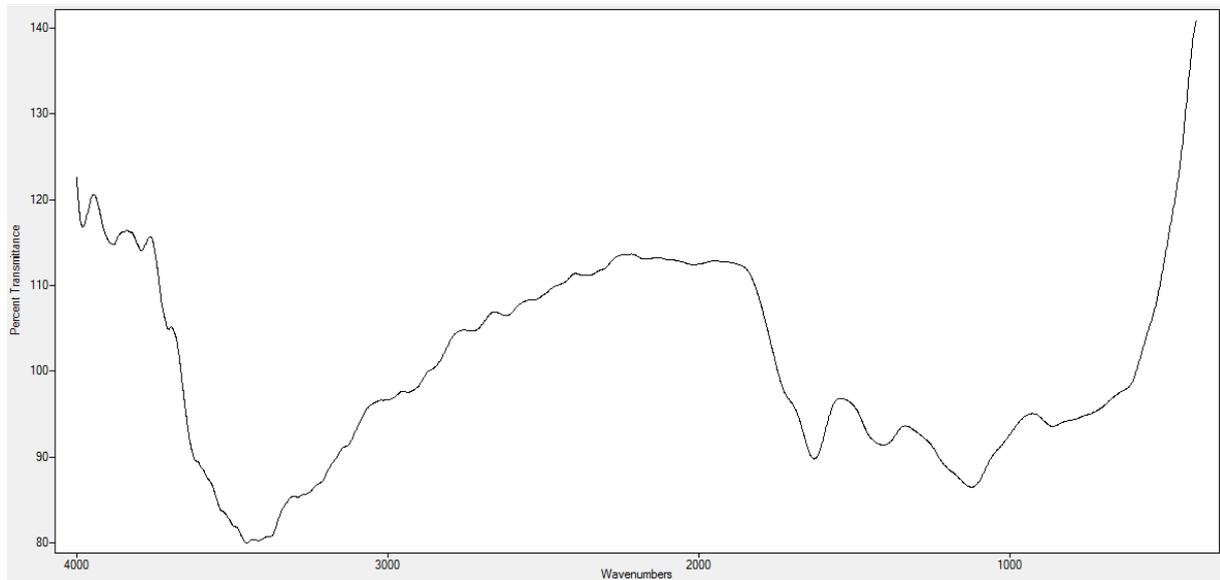
La figure 4.7 montre une structure amorphe du charbon activé par voie basique avec une forte cristallinité contrairement au charbon brut et le charbon activé par voie acide

### **2.3. Analyse IR**

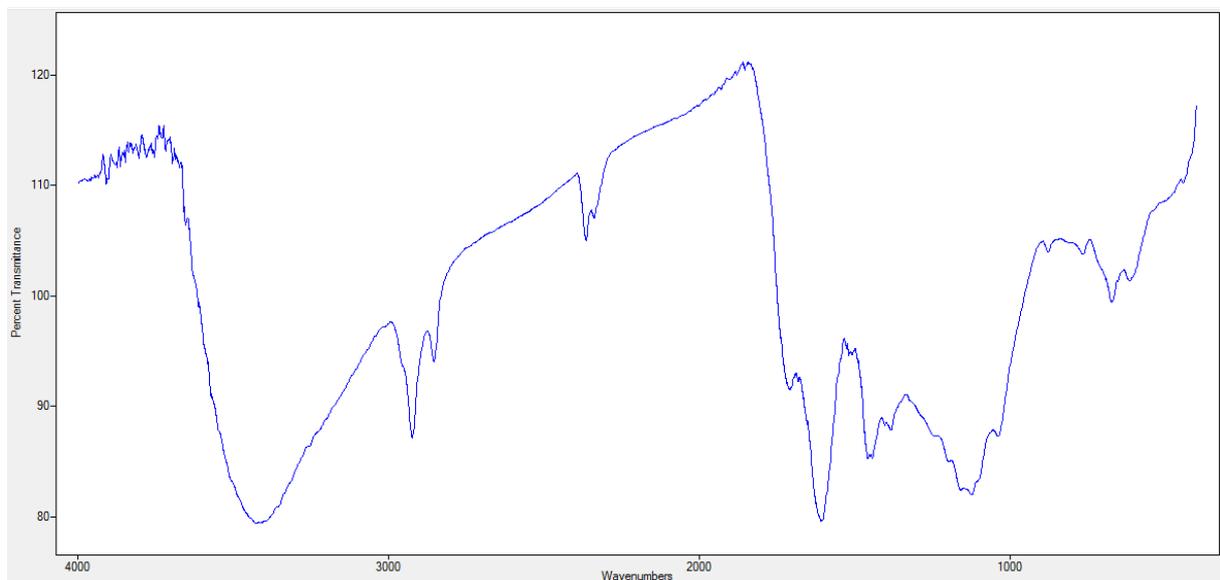
La spectroscopie infrarouge est également souvent utilisée pour caractériser les substrats. C'est une technique simple non destructive qui permet de mettre en évidence certaines fonctions comme les acides carboxyliques, les chaînes aliphatiques, les aromatiques.

Les spectres des différents échantillons obtenus sont montrés dans les figures suivantes (**Figure 4.8 à Figure 4.10**).

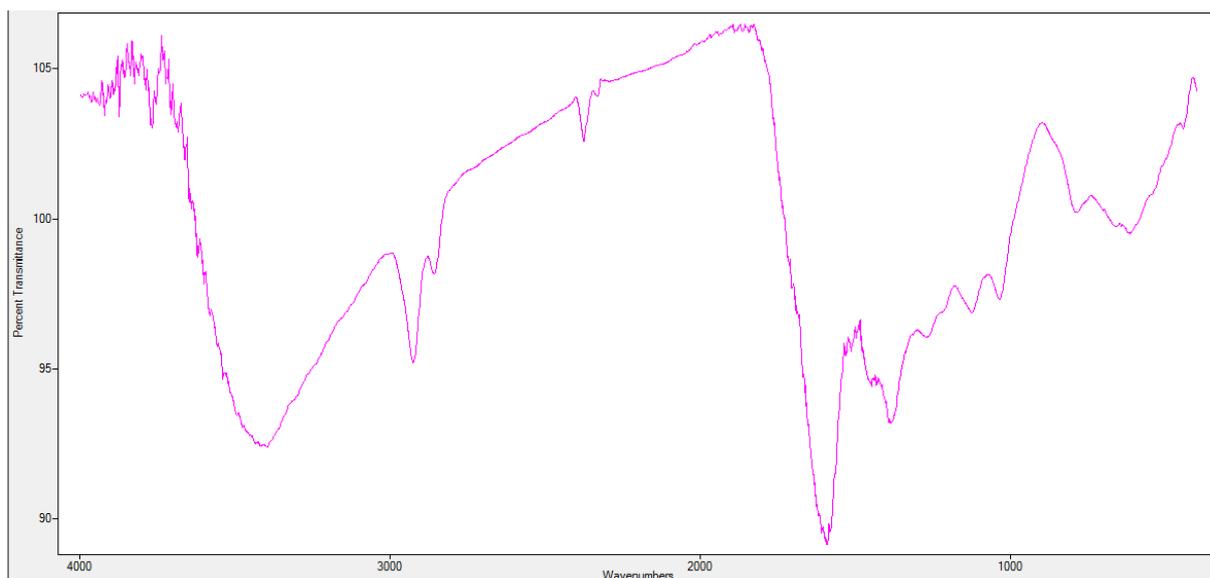
## Identification du spectre



**Figure 4.8 : Spectre infrarouge pour le charbon brut**



**Figure 4.9 : Spectre infrarouge pour le charbon activé par voie acide**



**Figure 4.10 : Spectre infrarouge pour le charbon activé par voie basique**

L'analyse de ces spectres montre la présence de nombreux groupements fonctionnels à la surface des adsorbants préparés. Les pics observés sont :

**Pour charbon brut :**

- A  $161.7\text{ cm}^{-1}$  suggèrent l'existence des groupes halogènes (C-X avec X=F, Cl, Br ou I),
- Un pic à  $1455.4\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations des alcools ou des phénols,
- Un pic à  $1639.5\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de déformation dans le plan des liaisons N-H,
- Un pic à  $3442.20\text{ cm}^{-1}$  indiquerait la présence de fonction alcool (liaison OH)

**Pour charbon activé par voie acide :**

- Une bande apparaît à  $1027.4\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison C-C,
- une bande apparaît à  $1635.8$  correspondants à la liaison C=C,
- La bande située à  $2924.4\text{ cm}^{-1}$  indiquerait la présence la liaison C-H,
- une bande très large à  $3456.1$  correspondant à la liaison OH,

**Pour charbon activé par voie basique :**

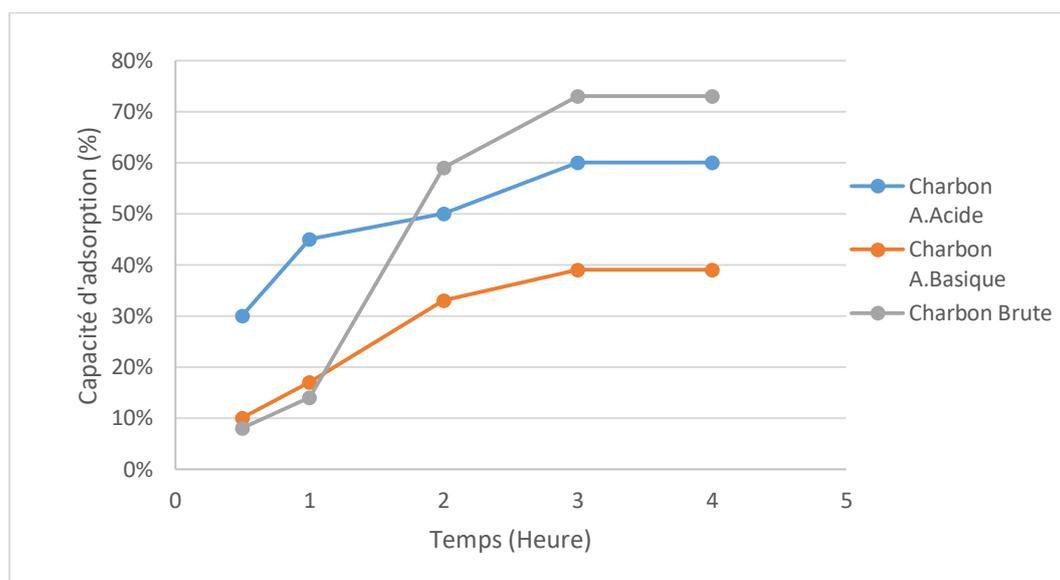
- Une bande apparaît à  $1027.4\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison C-C,
- Une bande apparaît à  $1635.8$  correspondants à la liaison C=C,
- La bande située à  $2924.4\text{ cm}^{-1}$  indiquerait la présence la liaison C-H,
- Une bande très large à  $3456.1$  correspondant à la liaison OH,

### 3. TESTS D'ADSORPTION

#### 3.1. Détermination du temps d'équilibre

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption, 1 g de chacun des adsorbants à température constante. L'ensemble est agité à des temps d'agitation allant d'une heure à 4 heures.

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la **figure 4.11**



**Figure 4.11 : Effet du temps sur l'adsorption**

La figure (4.11) montre clairement qu'une augmentation du temps de contact entraîne une amélioration de l'adsorption jusqu'à obtention d'un palier de saturation. On remarque aussi que l'adsorption se fait rapidement en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre.

Toutes les expériences d'adsorption seront faites pour un temps de contact adsorbant adsorbant de trois heures, temps supposé suffisant pour ce système.

L'allure de ces courbes est similaire permet de mettre en évidence trois phases différentes :

- Une première phase courte qui correspond à une adsorption rapide avec une proportion importante de la quantité adsorbée durant les **40 premières minutes** de contact entre le soluté et l'adsorbant.

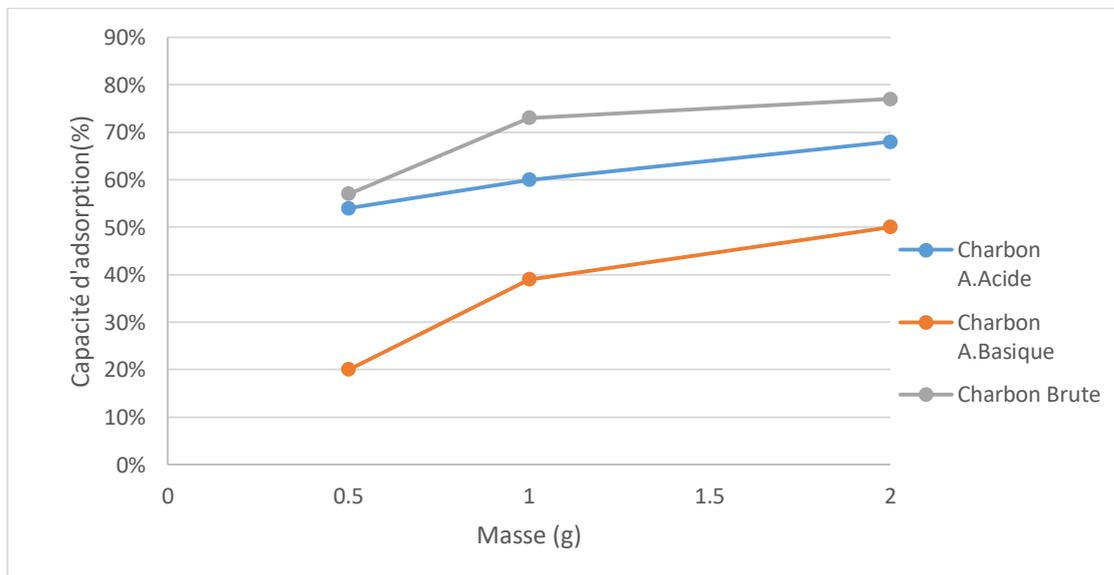
- La seconde phase est de rapidité moyenne montre un équilibre progressif, à mesure que l'on se rapproche du remplissage des pores. Elle se situe dans l'intervalle compris entre **40 et 120 minutes**.
- Dans la troisième phase, l'adsorption du soluté est lente [91,92]

et stable. Les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau ou un palier de saturation correspondant à l'équilibre où les capacités d'adsorption du soluté sont maximales et constantes, qui nous indiquent une probable saturation des pores.

L'équilibre d'adsorption est atteint après **3 heures** de contact. La durée de cette phase varie principalement selon la porosité de charbon actif utilisé, mais pas en fonction des groupements de surface, donc l'état de la surface de charbon actif. Ce même comportement cinétique a été rapporté par plusieurs auteurs [93,94]

### **3.2. Détermination de la masse du support**

Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, différentes masses du charbon (0,5 ; 1 et 2 g) de chacun des adsorbants à température constante ont été mélangé avec l'eau usée. L'ensemble est agité pendant le temps de contact déterminé précédemment. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la **figure 4.12**



**Figure 4.12 : Effet de la dose sur l'adsorption**

**La Figure 4. 12** montres que dans tous les cas, le taux d'élimination de l'adsorbat augmente lorsque la masse de charbon actif augmente.

Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse charbon actif permet l'augmentation de la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption [95] par conséquent l'augmentation de la quantité du polluant adsorbé. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose charbon actif.

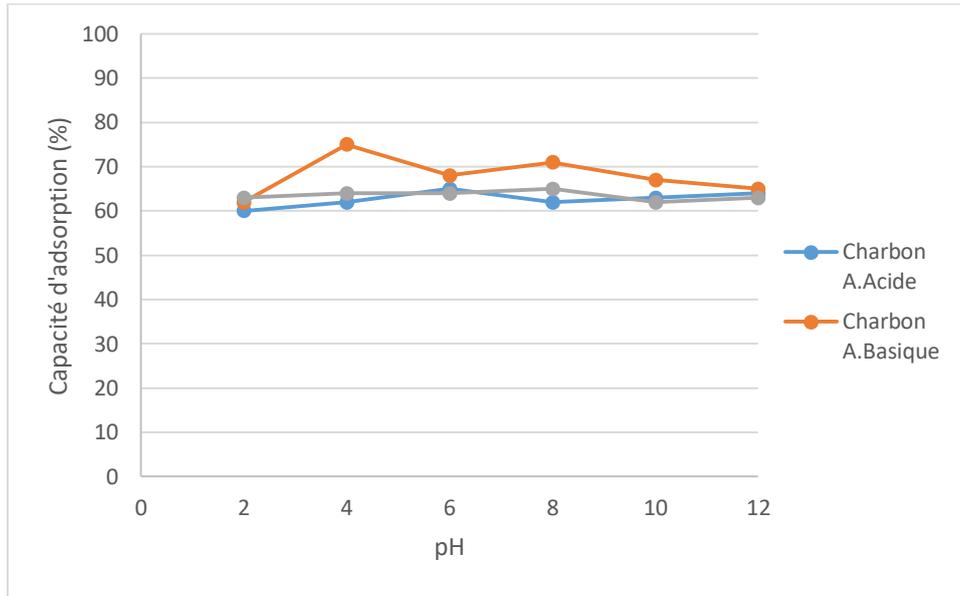
L'adsorption est maximale pour une dose de l'adsorbant de 2g pour toutes les substances étudiées, par conséquent nous allons prendre cette dose pour toutes les expériences d'adsorptions.

### **3.3. Détermination du pH de la solution**

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Plusieurs études ont montré que le Ph est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [96,97].

En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé. Les études électrostatiques ont montré que les charbons actifs avec une prédominance de groupement fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négatif pour les charbons actifs avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [98].

Cependant, la charge de surface des deux types de charbon peut être modifiée par le pH des solutions externes. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption.



**Figure 4.13 : Effet du pH sur l'adsorption**

Les résultats représentés sur la figure 4.13 montrent que la capacité d'adsorption par les trois charbons ne varie pas dans le même sens que le pH, une forte diminution des quantités adsorbées a été constatée avec l'augmentation du pH. Le taux d'élimination maximal correspond à pH=4 pour les trois charbons élaborés.

## CONCLUSION

Le charbon actif, matériau de texture poreuse très développée, est l'adsorbant le plus approprié pour la dépollution des cours d'eau. Effectivement, le charbon actif présente une grande capacité et une bonne sélectivité d'adsorption, malgré le coût élevé de sa production et des difficultés rencontrées lors de sa régénération. Récemment, beaucoup d'adsorbants moins onéreux ont été testés dans le cadre de la protection de l'environnement. Il faut signaler la nécessité d'une étude approfondie dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières issues de déchets agricoles ou autres.

Etant donné la place de l'Algérie dans la production du vin une quantité importante du marc de raisin est générée chaque année et constitue une source importante de déchets. De tels sous-produits sont, pourtant, susceptibles de présenter un intérêt économique appréciable. Il est donc judicieux de valoriser de tels déchets en élaborant des charbons activés. Cette solution permet d'une part de les éliminer et d'autre part d'élaborer des charbons actifs à moindre coût. La synthèse de charbon actif à partir de résidu par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études. Le choix de l'activation chimique vient de fait que la préparation du charbon actif se fait à basses températures et un coût d'activation moindre. En plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique.

Dans ce travail, nous avons préparé un adsorbant à partir des sous-produits de la vinification par activation Acide et Basique. Le charbon a été caractérisé par :

- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour connaître les groupements fonctionnels .
- Diffraction des rayons X (DRX) pour les charbons sont déterminés la structure amorphe.
- Microscopie électronique à balayage (**MEB**) pour comparer la distribution des grains des charbons

Notre travail a été consacré à l'étude de l'adsorption du l'eau usée. Cette étude a montré que le charbon actif issu du marc de raisin est capable d'adsorber efficacement ces substances.

Pour tester la performance de ce matériau, plusieurs essais d'adsorption ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires, L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 3 heures d'agitation. Le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la masse du charbon actif en poudre introduite en solution, l'adsorption était maximale pour

une masse du charbon actif de 2g pour les trois charbons élaborés, L'étude de l'effet du pH a permis de montrer que l'adsorption est maximale pour une valeur du pH égale à 4 et diminue à des pH basiques. L'adsorption par le charbon actif activé par voie acide possède une grande capacité d'adsorption, meilleure que celle de charbon activé par voie basique. Cette différence peut être expliquée par une différence au niveau de l'aire spécifique et la macroporosité qui intervient au niveau du nombre de sites d'adsorption disponibles.

Cette étude permet de montrer qu'un matériau peu coûteux, tel que le marc de raisin, peut être valorisé en vue de leur utilisation dans le traitement des eaux polluées pour préserver un environnement sain et viable.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] V.K. Gupta, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.
- [2] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. *Carbon* 39 (2001) 1103-1116.
- [3] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. *Flui. Phas. Equil.* 317 (2012) 9-14.
- [4] M. Berrios, M. Martin, A. Martin. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 780-784.
- [5] A.-N.A. El-Hendawy, S.E. Samara, B.S. Girgis. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects.* 180 (2001) 209–221.
- [6] M.C. Baquero, L. Giraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascón. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70 (2003) 779-784.
- [7] G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, A.Ch. Mitropoulos. Removal of dyes from aqueous solution with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chem. Eng. J.* 189 (2012) 148-159.
- [8] E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave, energy. *Fuel.* 87 ( 2008) 3278–3285.
- [9] A. L. Cazetta, A. M.M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita M. R. Guilherme, A. C. Martins, T. L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117-125.
- [10] Metahri. MS. (2012), élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la step est de la ville de Tizi-Ouzou. Université Mouloud Mammeri, P 17.
- [11] Prescott , Harley et Klein . 2007. *Microbiologie*. 2ème Edition de Boeck, Paris, pp 837-855.

- [12] L.Germain ,L.Colas , J.Rouquet, le traitement des eaux.
- [13] Metahri . MS. (2012) , élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la step est de la ville de Tizi-Ouzou. Université Mouloud Mammeri, P 18.
- [14] Metahri . MS. (2012), élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la step est de la ville de Tizi-Ouzou. Université Mouloud Mammeri, P 20-21.
- [15] Metahri . MS. (2012), élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la step est de la ville de Tizi-Ouzou. Université Mouloud Mammeri, P 22.
- [16] Metahri . MS. (2012) , élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la step est de la ville de Tizi-Ouzou. Université Mouloud Mammeri, P 22-25.
- [17] <https://www.franceenvironnement.com/sous-rubrique/traitement-des-eaux-par-neutralisation>.
- [18] <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/oxydation-et-reduction/objectif-des-traitements-d-oxydo-reduction>.
- [19] MEMOIRE DE FIN D'ETUDE optimisation de la filtration sursable pour le traitement des eaux potables à la compagnie minière guemassa (cmg).Houda JARID Karam AMZIL. (2011/2012)
- [20] Fiche technique les différentes méthodes de désinfection (<https://www.google.dz/url>), 2016.
- [21] Jian Zhang, L. Wang, R. Zhao, C Zhang, C. Li, Y. Li. Adsorption of 2,4-dichlorophenol on Mn-modified activated carbon prepared from Polygonum oriental Linn, Desalination, 266 (2011)175–181
- [22] J.C. Moreno-Pirajan, L. Giraldo, Comparison of the oxidation of phenol with iron and copper supported on activated carbon from coconut shells, Arab. J. Sci. Eng, 38 (2013) 49-57.
- [23] J. E. Atwater, J. R. Akse, J. A. Mckinnis, J. O. Thompson. Low temperature aqueous phase catalytic oxidation of phenol Chemosphere, 34(1997) 203-212
- [24] L. Oliviero, Jr. Barbier, J. Duprez, D. Guerrero-Ruiz, A. Bachiller-Baeza, B. Rodriguez-Ramos. Catalytic wet air oxidation of phenol and acrylic acid over Ru/C and Ru–CeO<sub>2</sub>/C catalysts .Appl. Catal. B: Environ 25(2000)267-275.
- [25] K. Bentaleb, Z. Bouberka, K. Chinoune, A. Nadim, U. Maschke. Enhanced adsorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution using modified low cost Algerian geomaterial. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 80(2017)578-588
- [26] V. Tukac, J. Hanika. Catalytic Effect of Active Carbon Black Chezacarb in Wet Oxidation of Phenol. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 61(1996) 1010-1017.

- [27] A. Fortuny, J. Font, A. Fabregat. Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 19 (1998)165-173.
- [28] Lin Tang, Sheng Zhang, Guang-Ming Zeng, Yi Zhang, Gui-De Yang. Rapid adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by iron oxide nanoparticles-doped carboxylic ordered mesoporous carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 445 (2015) 1–8.30
- [29] Boulkrah Hafida, L'étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, 2008, p50.
- [30] ABSI Rima, Analyse de la diversité variétale du Palmier Dattier (*Phoenix dactylifera L.*): Cas des Ziban (Région de Sidi Okba), Mémoire de magister université Mohamed khider Biskra, 2012
- [31] Moumenine Sarah, Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, dspace.univ- Tlemcen .dz, p17.
- [32] Messemeche Faiza, Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif, dspace. univ-biskra.dz, p23.
- [33] Dali Youcef Lamia, Purification et caractérisation de l'attapulgite algérienne. Application à l'adsorption du bleu de méthylène, univ-oran1.dz, 2012, p41.
- [34] BOUAZZA Fayza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, univ-tlemcen.dz, 01/2012, p 16, 19, 27, 29
- [35] Slejko, F.L.1985. *Adsorption Technology*, Marcel Dekker, New York
- [36] Suzuki, M. 1990. *Adsorption Engineering*, Elsevier, Amsterdam
- [37] Lian-Ming SUN et Francis Meunier, *Technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés, Adsorption Aspects théoriques*, centre français, pJ2730-3.
- [38] Mohd Azmier, Nazir Akhabibor Rahman, equilibrium kinetics and thermodynamic of remazol brilliant orange 3R dye adsorption on coffee- husk-based oct red carbon, *chemical Energireenig journal*, 2011, p154-161
- [39] Montacer H. *Contribution à l'étude du devenir de la Therbuthylazine dans le sol et l'eau* (1999).
- [40] Guojie Zhang et al. Catalytic performance of activated carbon supported cobalt catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science* 433(2014)149–155.
- [41] Debasis Roy, Suwendu Manna, Prosenjit Saha, Ramkrishna Sen, Basudam Adhikari; Removal of 2,4 Dichlorophenoxyacetic acid from aqueous medium using modified jute; *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 67 (2016) 292–299.
- [42] Weber W. J., Mc Ginley R. M. and Katz L. E., *J. Water. Research.* (1991)

- [43] Termwiki.com/FR: adsorption isotherm (12/06/2013)
- [44] Noureddine Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation phot catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, bu.umc.edu.dz, (07/07/2008), p25-26.
- [45] Jungers P, Daudon M, Le Duc A (1989), lithiases calcique secondaires. Ln lithiase urinaire.
- [46] Lei Yu, Yong-ming lu. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 220-229.
- [47] A. L. Cazetta, A. M. M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita, M.R. Guilherme, A. C. Martins, T.L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117-125.
- [48] Catherine AYRAL, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, thèse de doctorat, Université Toulouse, (2009)
- [49] Ming-bo Wu, Ru-chun Li, Xiao-jun He, He-bao Zhang, Wu-bin Sui, and Mingus Tan. Microwave-assisted preparation of peanut shell-based activated carbons and their use in electrochemical capacitors. *New Carbon Materials*, 30 (2015) 86–91.
- [50] Man Wu, Qingjie Guo, and Guojia Fu. Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by CO<sub>2</sub> activation of peanut shells. *Powder technology*, 247 (2013)188-196
- [51] Duran-Valle, J.C. Gomez-Corzo, M.; Pastor-Villegas, J. V,Gomez-Serrano, Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 73(2005)59–67.
- [52] L. S. Chan, W. H. Cheung, S. J. Allen, G.M Kaya. Error Analysis of Adsorption Isotherm Models for Acid Dyes onto Bamboo Derived Activated Carbon. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20 (2012)535-542
- [53] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressid, M. Rogalski, F. Djazi, A. Lallam. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, 190 (2012)203–212.
- [54] F. Mechati, C. Bouchelta, M.S. Medjram, R. Benrabaa, N. Ammouchi. Effect of hard and soft structure of different biomasses on the porosity development of activated carbon prepared under N<sub>2</sub>/microwave radiations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3(2015) 1928–1938.

- [55] R. Hazzaa, M. Hussein. Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology & Innovation*, 4(2015) 36–51.
- [56] Qi. Shi, Ji. Zhang, Ch. Zhang, C. Li, B. Zhang, W. Hu, Ji. Xu, R. Zhao. Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. *Environmental Sciences*, 22(2010), 91–97.
- [57] A. Jain, R. Balasubramanian, MP. Srinivasan. Production of high surface area mesoporous activated carbons from waste biomass using hydrogen peroxide-mediated hydrothermal treatment for adsorption applications. *Chemical Engineering Journal*, 273(2015)622–629.
- [58] E. Köseoglu, C. Akmil-Basar. Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*, 26(2015), 811–818.
- [59] D. Angin. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of yellow 18 from aqueous solutions. *Bioresource technology*, 168 (2014) 259–266.
- [60] C. Bouchelta, M. S. Medjram, O. Bertrand, J.P. Bellat. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82(2008)70–77.
- [61] Mu. J. Ahmed, S. K. Theydan. Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics. *Powder technology* 229(2012) 237–245.
- [62] C. Bouchelta, M.S. Medjram, O. Bertrand, J.P. Bellat. Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 94 (2012) 215-222.
- [63] Hanen Guedidi, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, thèse de l'Université de Grenoble Alpes en Chimie organique, 2015.
- [64] Elena Fernandez Ibañez, étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, thèse doctorat d'université de Neuchâtel- France, 2002.
- [65] SATONAKA, S., T. ISOBE, and T. KAYAMA, Preparation of activated carbon with phosphoric acid from waste liquors, waste sludges and waste from deinking *Research Bulletins of the college Experiments Forests*. . 2, 2000. 41: p. 551-560.
- [66] Diao, Y., W.P. Walawender, and L.T. Fan, Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. *Bioresour Technol*, 2002. 81(1): p. 45-524

- [67] Onal, Y., et al., Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl<sub>2</sub>. J Hazard Mater, 2007. 142(1-2): p. 138-43.
- [68] TSENG, R.L. and S.K. Tsng, Pore structure performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. 428-437, 15 July 2005. 287(2).
- [69] Lua, A.C. and T. Yang, Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. J Colloid Interface Sci, 2004. 274(2): p. 594-601
- [70] International, Union of Pure and applied Chemistry, Pure. chem, 1987. 57: p. 603.
- [71] Stüber F, Font J, Fortuny A, Bengoa C, Eftaxias A, Fabregat A. 2005.
- [72] Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. 1998. Advances in Colloid and Interface Science
- [73] DEGREMONT (1989) Memento technique de l'eau. Edition du cinquanteaire, 9eme edition, Tome 1.
- [74] M. Auta, B.H. Hameed .Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical Engineering Journal 237 (2014) 352–361.
- [75] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. Fluid Phase Equilibria 317 (2012) 9-14.
- [76] S.R. Shirsath , A.P. Patil , R. Patil , J. B. Naik , P.R. Gogate. S.H. Sonawane. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. Ultrasonics Sonochemistry 20 (2013) 914–923.
- [77] TADJIA, DJIDEL. *Étude de la préparation d'un charbon actif a partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels*. 2011. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologi.
- [78] (Olivares-Marin et al., 2006).
- [79] A.R. Dincer, Y. Guner, N. Karakaya. Coal-based botton ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, Colloid and interface science 293 (2006) 303-311.
- [80] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. Fluid Phase Equilibria 317 (2012) 9-14.

- [81] KRA, Drissa Ouattara, ATHEBA, Patrick, DROGUI, Patrick, *et al.* Preparation and Characterization of Activated Carbon Based on Wood (*Acacia auriculaeformis*, Côte d'Ivoire). *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 2019, vol. 9, no 02, p. 63.
- [82] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [83] Meenakshi Goyal, Sukhmehar Singh and Roop C. Bansal. D 2004. Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons. *Journal of Carbon Science* Vol. 5, pp. 170-179.
- [84] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater.* 161 (2009) 387-395.
- [85] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 (2010) 939-994.
- [86] J. E. F.C. Gardolinski, G.Lagaly, Grafted organic derivatives of kaolinite: I. Synthesis, chemical and rheological characterization, *Clay Mineral.* **40 (2005) 537**.
- [87] J. E. F.C. Gardolinski, G. Lagaly, Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination, *Journal of Fine Particle Science*, **40 (2005) 547**.
- [88] Ayvral, C. (2009) Elimination des polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse.
- [89] actifs des coques de noix de coco et des graines de palmiste. Thèse de Doctorat de 3eme cycle, Université de Cocody.
- [90] Canizares, P., Carmona, M., Baraza, O. and Delgado, A. (2006) Adsorption Equilibrium of Phenol onto Chemically Modified Activated Carbon F400. *Journal of Hazardous Materials*, 131, 243-248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.037>.
- [91] Chen J. P, Pehkonen S. O, Lau C.C., Phorate and Terbufos Adsorption onto Fou Tropical. Soils, *Physicochemical and Engineering Aspects*, 240, p. 55-61, (2004)
- [92] Chen J. P, Wang L., Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors, *Chemosphere*, , 54, p 397-40(2004).
- [93] Malik P. K., Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dye and pigment*, ,56, p.239-249(2003)

[94] Karagozoglu B, Tasdemir M, Demirbas E, Kobya M., The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous , *J.Hazardous Materials* ,147, p.297-306(2007)

[95] B. H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 (2010) 939-994

[96] S. Elbariji , M. Elamine , H. Eljazouli , H.Kabli , A.Lacherai , A. Albourine . Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application a l'élimination des colorants industriels. *C. R. Chimie* 9 (2006) 1314–1321.

[97] Valorisation d un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif. *Revue des énergie renouvelables ICRESD -07 Tlemcen (2007) 187-192*

[98] Gao,S; Tonada S; Abe I; KITAGAWA.M; Matruba, J Tanso 1994,163,138