



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة قاصدي مرباح - ورقلة

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH – OUARGLA



FACULTE DES SCIENCES APPLIQUÉES
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

THÈSE EN VUE DE L'OBTENTION D'UN DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCE
(LMD)

Spécialité : Génie des procédés et environnement
Intitulé

UTILISATION D'UN CHARBON ACTIF PRÉPARÉ À PARTIR DES NOYAUX
DE DATTES LOCALES DANS L'ÉPURATION DES EAUX USÉES URBAINES.
INFLUENCE DE LA VARIÉTÉ DE DATTES.

Présentée et Soutenue publiquement

Par :
Belaid Ouahiba

Le 29 /01 / 2017

Devant le jury composé de :

- Mr. Segni Laadjel	Professeur	U.K.M. Ouargla	Président
- Mr. Sekirifa Mohamed Lamine	M.C.A	U.K.M. Ouargla	Examineur
- Mr. Kahoul Fares	M.C.A	U.K.M. Ouargla	Examineur
- Mr. Merzougui Abdelkrim	M.C.A	U.M.K.Biskra	Examineur
- Mr. Nedjar Zohir	M.C.A	U.M.K.Biskra	Examineur
- Mr. Bebbah Ahmed Abdelhafid	M.C.A	U.K.M. Ouargla	Rapporteur

Année universitaire : 2016 - 2017

Je dédie cette thèse à :

A l'âme pure et noble de mon père que le bon Dieu le tout puissant

lui accorde sa sainte miséricorde.

Ma mère qui ma vraiment encouragé et soutenue tout le long de ma

formation

Mes sœurs et mes frères

Mon mari

Tous mes amis

Remerciements

- Avant tout, je dois remercier **Dieu** le tout puissant qui m'a donné la force pour mener à terme ce long et dur travail ;
- En premier lieu je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse Monsieur **Bebba Ahmed Abdelhafid** professeur à l'université Kasdi Merbah – Ouargla- pour : sa disponibilité, ses conseils avisés et pour la confiance qu'il m'a accordés tout au long de ma formation. Il a guidé mes pas dans la recherche depuis la période de cycle de Doctorat, il m'a fait profiter de son expérience et de sa rigueur, ce fait un grand plaisir de travailler avec lui. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude et de mon admiration pour ses qualités scientifiques, Merci encore Monsieur **Bebba Ahmed Abdelhafid**.
- Je tiens aussi à remercier Monsieur **Segni Laadjel** professeur à l'université de Kasdi Merbah – Ouargla- pour m'avoir fait un grand honneur et plaisir en acceptant de présider le jury.
- Je remercie aussi Messieurs **Merzougui Abdelkrim** et **Nedjar Zohir, Kahoul Fares**, **Sekirifa Mohamed Lamine**, pour m'avoir fait honneur et plaisir en acceptant d'examiner ce travail ;
- Je ne saurais oublier toutes les autres personnes qui, plus ou moins directement, ont contribué aussi bien à la réussite de ce travail.

Résumé

Pour le but de valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique local, différentes charbons actifs de grandes surfaces spécifiques ont été préparées par l'activation chimique utilisant l'acide phosphorique H_3PO_4 à base de déchets végétaux 'noyaux de dattes' (Ghars et Mech Degla) des régions de Biskra et d'El-Oued du sud Algérien, ces charbon actifs ont été caractérisé par différentes techniques, les propriétés texturales sont déterminées par l'adsorption de N_2 à 77 k et la microscopie électronique à balayage MEB; la surface spécifique et le volume micropore optimales sont $1118.097 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $0.502 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ de variété Ghars du Biskra. Les fonctions de surfaces trouvées la méthode de Boehm ainsi que l'analyse élémentaire des charbons actifs a été effectué.

L'adsorption du polluant organique (DCO) des eaux usées de la commune de Sidi Khouiled (Ouargla) sur le charbon s actif CGB1, CGE1, CMB1 a été étudié. Dans les conditions opératoires optimales on trouve une capacité d'adsorption maximale de ce polluant 62.5 mg/g pour le CGB1. Les données expérimentales ont été bien décrits par l'équation d'équilibre isotherme de Langmuir type II qui donné une capacité d'adsorption 71.43 mg/g par apport les modèles de Freundlich et Temkin. La cinétique d'adsorption de DCO obéit au modèle cinétique de diffusion intra particulaire.

Mots clés: *noyaux des dattes, charbon actif, activation chimique, adsorption, DCO, isothermes.*

Abstract

For the aim of valorization of local from lignocelluloses natural residue different activated carbon with a high surface areas were prepared by chemical activation using phosphoric acid H_3PO_4 from the date stones of two local varieties (Ghars and Mech Degla) of the regions of Biskra and El Oued in the south of Algeria and characterized by different techniques, the textural properties determined by N_2 adsorption at 77k and scanning electronic microscopy *SEM* ; the surface area and micropore volume are optimal 1118.097 $m^2 \cdot g^{-1}$ and 0.502 $cm^3 \cdot g^{-1}$ from the variety Ghars of Biskra. The surface function was found by the Boehm method and the elemental analysis of activated carbons was carried out.

The adsorption of the organic pollutant (COD) of wastewater from the common Sidi Khouiled (Ouargla) by the activated carbons CGB1, CGE1, CMB1 has been studied. Under the process conditions there is a maximum absorption capacity of this pollutant 62.5 mg/g for CGB1. The experimental data were well described by the isothermal equilibrium equation Langmuir *type II* and the calculated adsorption capacity was 71.43 mg/g comparable by models Freundlich and Temkin. The kinetics of COD adsorption kinetics obeys the intra cellular model.

Key words : *Date stones, activated carbon, chemical activation, adsorption, DCO, isotherm.*

الملخص

لهدف تثمين المخلفات الطبيعية السيلولوزية إلى مختلف الفحوم المنشطة ذات المساحة النوعية الكبيرة التي حضرت بالتنشيط الكيميائي باستعمال حمض الفسفور بالاعتماد على النفايات النباتية "نوى التمر" (الغرس و مش دقلة) لمنطقتي بسكرة والواد بجنوب الشرقي للجزائر ، الفحم المنشط ميز بتقنيات مختلفة؛ الخصائص النسيجية يحددها الاهتزاز للازوت في درجة حرارة 77 كلفن والمجهر الالكتروني الماسح (MEB) ، المساحة النوعية و حجم المسام الصغير الأمثل هما 1118.097 م²/غ و 0.501 سم³/غ لنوعية غرس بسكرة ، وظائف السطوح وجدت بطريقة بوهم و اما التحليل العنصري للمكونات الكربونات المنشطة فقط حققت.

تم إزالة الملوثات العضوية (COD) من مياه الصرف الصحي من منطقة سيدي خويلد (ورقلة) عن طريق الامتزاز على الفحوم المنشطة CMB1 ، CGE1 ، CGB1 . في الشروط التجريبية المثلى وجدت أقصى قدرة الامصاص لهذه الملوثات 62.5 مغ/غ و صفت البيانات التجريبية بشكل جيد من قبل المعادلة التوازن لايزوتارم لنجمير من النوع الثاني الذي اعطى قدرة امتزازية تقدر ب 71.43 مغ/غ مقارنة بنموذج فروندليش و تامكن . حركية امتزاز COD تتماشى مع نموذج الانتشار داخل الجزيئات.

الكلمات المفتاحية: نوى التمر، فحم منشط ، تنشيط كيميائي ، ادمصاص ، ايزوتارم.

Table des matières

Introduction générale	3
I Introduction	3
1 Généralité sur les eaux usées et leurs traitements	6
1.1 Introduction	6
1.2 Définition des eaux usées	7
1.3 Les types des eaux usées	8
1.3.1 Les eaux usées domestiques	8
1.3.2 Les eaux usées industrielles	8
1.3.3 Les eaux de ruissellement-pluviales	9
1.3.4 Les eaux usées urbaines	9
1.3.5 Les eaux usées agricoles	9
1.4 La pollution des eaux	9
1.4.1 Pollution minérale	10
1.4.2 Pollution organique	10
1.4.3 Pollution microbiologique	11
1.5 Principaux indicateurs de pollution des eaux usées	11
1.5.1 La température	11

1.5.2	La turbidité	11
1.5.3	La conductivité	12
1.5.4	La couleur et l'odeur	12
1.5.5	Les matières en suspension (M.E.S)	12
1.5.6	Le potentiel hydrogène (pH)	12
1.5.7	La demande biochimique en oxygène (DBO)	13
1.5.8	La demande chimique en oxygène (DCO)	13
1.5.9	La biodégradabilité	13
1.5.10	Les nutriments (Le phosphore et l'azote)	14
1.5.11	Les métaux lourds	14
1.6	Les étapes et les procédés de traitement des eaux usées urbaines	15
1.6.1	Le traitement physico-chimique	16
1.6.1.1	Le prétraitement	16
1.6.1.2	Traitement primaire	17
1.6.2	Traitements secondaire	18
1.6.3	Traitement tertiaire	18
1.7	Conclusion	19
2	Généralités sur le phénomène d'adsorption et le charbon actif	21
2.1	Introduction	21
2.2	Le phénomène d'adsorption	22
2.2.1	Définition	22
2.2.1.1	Les types d'adsorption	22
2.2.2	Les facteurs influençant l'adsorption	24
2.2.2.1	Nature de l'adsorbant , surface spécifique, porosité, chimie de surface	25
2.2.2.2	PH et PH_{PZC}	25
2.2.2.3	Température	26

2.2.2.4	Concentration de l'adsorbat et la polarité	26
2.2.3	Cinétique d'adsorption	26
2.2.4	Isotherme d'adsorption	28
2.2.4.1	Adsorption gaz-solide	28
2.2.4.2	Adsorption liquide-solide	32
2.3	Le charbon actif	34
2.3.1	Définition	34
2.3.2	Les matières premières de préparation des charbons actifs	35
2.3.2.1	Les dattes et les noyaux des dattes	35
2.3.3	Les processus de préparation de charbon actif	39
2.3.4	Caractérisation des charbons actifs	41
2.3.4.1	Caractérisation texturale	41
2.3.4.2	Fonctions de surface	47
2.3.4.3	Spectroscopie infrarouge	48
2.3.5	Régénération du charbon actif	48
2.4	Adsorption par le charbon actif en système batch	49
2.4.1	Modélisation des isothermes d'adsorption	50
2.4.1.1	Isotherme de Langmuir	50
2.4.1.2	Isotherme de Freundlich	51
2.4.1.3	Isotherme d'Elovich	52
2.4.1.4	Isotherme de Temkin	52
2.4.1.5	Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)	53
2.4.1.6	Isotherme de Toth	54
2.4.1.7	Isotherme de Langmuir-Freundlich	54
2.4.2	Modélisation de la cinétique d'adsorption	55
2.4.2.1	Modèle de pseudo premier ordre (modèle <i>Lagergren</i>)	55
2.4.2.2	Modèle de pseudo second ordre	55
2.4.2.3	Modèles basés sur la diffusion moléculaire	56

2.4.2.4	Modèle d'Elovich	57
2.4.3	Thermodynamique d'adsorption	57
2.4.4	Traitement des eaux usées urbaines par le charbon actif	58
2.5	Conclusion	58
3	Matériaux et méthodes	59
3.1	Introduction	59
3.2	Présentation de la zone d'étude	60
3.2.1	Délimitation géographique	60
3.2.2	Etude hydro-climatologique	60
3.3	Préparation et caractérisation des charbons actifs	61
3.3.1	Les étapes de préparation les charbons actifs	61
3.3.1.1	Collecte les noyaux des dattes	61
3.3.1.2	Pré-traitement des noyaux de dattes	63
3.3.1.3	L'activation chimique	63
3.3.1.4	La carbonisation	64
3.3.1.5	La neutralisation de charbon actif	64
3.3.2	Caractérisation de charbon actif	65
3.3.2.1	Le PH	65
3.3.2.2	La teneur d'humidité	65
3.3.2.3	La teneur de cendre	66
3.3.2.4	La densité apparente	66
3.3.2.5	Analyse chimique élémentaire	67
3.3.2.6	Méthode de Boehm	67
3.3.2.7	Microscopie électronique à balayage	67
3.3.2.8	Isotherme d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K (mé- thode de BET)	68
3.4	Traitement des eaux usées par les charbons actifs préparés	70

3.4.1	Prélèvement des eaux usées	70
3.4.2	Analyse des échantillons eaux usées	70
3.4.2.1	La demande chimique en oxygène DCO	71
3.4.2.2	La DBO_5	71
3.4.2.3	L'ammonium	71
3.4.2.4	Les nitrates	72
3.4.2.5	Les nitrites	72
3.4.2.6	Les phosphores	72
3.4.2.7	Le PH	72
3.4.3	Essai d'adsorption de la demande chimique en oxygène par les charbons actifs préparés	73
3.5	Conclusion	74
4	Résultats et discussion	75
4.1	Introduction	75
4.2	Caractérisations des charbons actifs préparés	76
4.2.1	Les caractéristiques physico- chimiques	76
4.2.1.1	Le PH	76
4.2.1.2	Le taux d'humidité H (%)	76
4.2.1.3	Le teneur de cendre C (%)	77
4.2.1.4	La densité apparente D (%)	77
4.2.1.5	Analyse chimique élémentaire	77
4.2.1.6	Fonction de surface	78
4.2.2	Caractérisation de la texture de charbon actif	80
4.2.2.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	81
4.2.2.2	La texture poreuse observée par adsorption/désorption de N_2 à 77K	85
4.3	Adsorption des polluants organiques par les charbons actifs préparés	96

4.3.1	Qualité des eaux urbaines à traiter	96
4.3.2	Influence de la masse de l'adsorbant	97
4.3.3	Influence de PH	98
4.3.4	Influence de temps de contact	100
4.3.5	Influence de la vitesse d'agitation	102
4.4	Modélisation les isothermes d'adsorption	104
4.4.1	Isotherme de Langmuir	106
4.4.2	Isotherme de Freundlich	110
4.4.3	Isotherme de Temkin	111
4.5	Modélisation la cinétique d'adsorption	113
4.5.1	Pseudo premier ordre	113
4.5.2	Pseudo second ordre	114
4.5.3	Modèles basés sur la diffusion moléculaire	116
4.5.3.1	Modèle de diffusion intra-particulaire	116
4.5.3.2	Le Modèle de diffusion dans le film liquide	118
4.5.4	Modèle d'Elovich	119
4.5.5	Comparaison des modèles cinétiques	120
4.6	Conclusion	120
	Conclusion et perspective	122
	Bibliographie	125
A	Les materiales expérimentale	147
A.1	Préparation de charbon acif	147
A.2	Analyse des eaux usées après traitement par le charbon actif	149

Table des figures

1.1	Différents procédés de traitement des eaux usées.	15
2.1	Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide / liquide	24
2.2	Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain(1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface)	27
2.3	Les différents types d'isothermes selon IUPAC	28
2.4	Représentation schématique des trois types d'isothermes du type I (<i>I_a</i> , <i>I_b</i> , <i>I_c</i>)	29
2.5	Classification selon de Boer des cinq types d'hystérésis	31
2.6	Les quatre principaux types des isothermes d'adsorption d'après <i>Giles et al.</i>	33
2.7	Les compositions de datte	36
2.8	Schéma du processus le plus usuel pour produire le charbon actif d'après <i>Bansal et al.</i>	39
2.9	Structure de pores d'un charbon actif.	42
2.10	Schéma du modèle multicouche <i>B.E.T.</i>	44
2.11	Classification de Boehm	48
3.1	Le variété Ghars	62

3.2	Le variété Mech Degla	63
3.3	Les étapes de préparation de charbon actif à partir des noyaux de dattes. . .	65
3.4	Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide.	69
4.1	Résultats du dosage selon la méthode de Boehm des fonctions acides et basiques.	79
4.2	Histogramme présentant le nombre des sites des fonctions acido-basiques pour chaque charbon actif préparé.	80
4.3	Image de MEB du charbon actif CMB1.	81
4.4	Image de MEB du charbon actif CMB2.	82
4.5	Image de MEB du charbon actif CGB1.	82
4.6	Image de MEB du charbon actif CGB2.	83
4.7	Image de MEB du charbon actif CGE1.	83
4.8	Image de MEB du charbon actif CGE2.	84
4.9	Isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K sur les charbons actifs CGB1 , CGE1 , CMB1	85
4.10	Isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K sur les charbons actifs CGB2, CGE2, CMB2.	86
4.11	Distributions de la taille des pores pour les charbons actifs CGB1, CMB1, CGE1	87
4.12	Distributions de la taille des pores pour les charbons actifs CGB2, CMB2, CGE2	87
4.13	Forme linéaire de l'équation de BET pour les charbons actifs CGB1, CGE1, CMB1	88
4.14	Forme linéaire de l'équation de BET pour les charbons actifs CGB2, CGE2, CMB2	88
4.15	DR-plot de charbon actif CGB1.	92
4.16	DR-plot de charbon actif CGE1.	92

4.17 DR-plot de charbon actif CGE1.	93
4.18 DR-plot de charbon actif CGB2.	93
4.19 DR-plot de charbon actif CGE2.	94
4.20 DR-plot de charbon actif CMB2.	94
4.21 Le rendement d'adsorption de DCO sur différents masses des charbon actifs.	98
4.22 Influence de pH sur adsorption de la DCO.	99
4.23 Influence de temps de contact sur adsorption de la DCO.	101
4.24 Influence de la vitesse d'adsorption sur la DCO pour CGB1, CGE1, CMB1	103
4.25 Effet de la dose d'adsorbant CGB1, CGE1, CMB1 sur le l'adsorption de la DCO.	105
4.26 Isotherme de type I de Langmuir pour les trois charbons actifs.	106
4.27 Isotherme de type II de Langmuir.	107
4.28 Isotherme de type III de Langmuir.	107
4.29 Isotherme de type IV de Langmuir.	108
4.30 Isotherme de type V de Langmuir.	108
4.31 Isotherme de Freundlich pour les charbons actifs préparés.	110
4.32 Isotherme de Temkin pour les charbons actifs CGB1, CGE1, CMB1.	112
4.33 Pseudo première ordre pour trois charbons actifs.	114
4.34 Pseudo second ordre pour trois charbons actifs.	115
4.35 La diffusion intra particulaire pour trois charbons actifs.	117
4.36 Modèle de diffusion dans film pour adsorption de le DCO par les charbons actifs préparés.	118
4.37 Modèle d'Elovich pour les trois charbons actifs préparés.	119
A.1 Etuve de séchage.	147
A.2 Broyeur	148
A.3 Tamiseuse électrique.	148
A.4 Microscope électronique à balayage.	149

A.5	Analyseur de surface Quantachrome Nova 3200.	149
A.6	Spectrophotomètre DR 2800 et le thermostat LT200	150
A.7	Flacon avec glacière de conservation et le DBO-mètre.	150
A.8	PH-mètre et conductimètre.	151
A.9	Verreries utilisées et Balance électrique	151

Abréviation

<i>CA</i>	Le charbon actif	
<i>CGB1</i>	Charbon actif préparé a partir les noyaux des dattes de variété Ghars de la région de Biskra (0.5mm)	
<i>CGB2</i>	Charbon actif préparé a partir les noyaux des dattes de variété Ghars de la région de Biskra (2 mm)	
<i>CGE1</i>	Charbon actif préparé a partir les noyaux des dattes de variété Ghars de la région de El-Oued (0.5 mm)	
<i>CGE2</i>	Charbon actif préparé a partir les noyaux des dattes de variété Ghars de la région de El-Oued (2 mm)	
<i>CMB1</i>	Charbon actif préparé a partir les noyaux des dattes de variété Mch Degla de la région de Biskra (0.5 mm)	
<i>CMB2</i>	Charbon actif préparé a partir les noyaux des dattes de variété Mech Degla de la région de Biskra (2 mm)	
<i>H</i>	Taux d'humidité	(%)
<i>D</i>	La densité apparente	(%)
<i>C</i>	Le teneur de cendre	(%)
<i>XPS</i>	Spectroscopie rayons X à photoémission	
<i>MEB</i>	Microscopie électronique à balayage	

S_{BET}	La surface spécifique	m^2/g
V_p	Volume des pores	cm^3/g
V_{micro}	Volume de micropore	cm^3/g
V_T	Volume totale des pores	m^2/g
S_{micro}	Surface des micropores	m^2/g
S_{ext}	Surface extérieure	m^2/g
D_{moy}	Diamètre moyenne	nm
DCO	Demande chimique en oxygène	
DBO	La demande biochimique en oxygène	
MES	Matière en suspension	
C_0	La concentration initial de polluant organique DCO	mg/l
C_e	Concentration à l'équilibre de polluant organique DCO	mg/l
Q_{max}	Quantité adsorbé maximale de polluant organique DCO par les charbons actifs	mg/g
Q_t	Quantité adsorbé à l'instant t	mg/g

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Sommaire

I	Introduction	3
----------	-------------------------------	----------

I Introduction

L'importance de l'eau pour la vie et comme composant de l'écosystème mondial n'est plus à démontrer. Cette ressource qui répond aux besoins fondamentaux de l'homme est un élément-clé du développement, en particulier pour générer et entretenir la prospérité par le biais de l'agriculture, de la pêche, de la production d'énergie, de l'industrie, des transports et du tourisme. En outre, l'eau est vitale pour tous les écosystèmes du monde. Cependant, dans les faits, nous faisons face à une crise mondiale de l'eau [1]. Le traitement des eaux est indispensable pour la préservation de notre environnement. Il permet de limiter l'impact des diverses pollutions liées à l'activité humaine. L'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue d'élimination des différents polluants dans les réseaux des eaux usées [1].

La valorisation des sous-produits organiques dans l'industrie agroalimentaire par des moyens chimiques a attiré l'intérêt de beaucoup de chercheurs pour deux buts principaux : protection de l'environnement et l'exploitation économique [2,3].

Les sous produits du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) (Feuilles, tronc, noyaux, pédicelles, etc.), jadis très utilisés dans diverses utilisations dans les régions sahariennes (construction, alimentation de bétail, etc.), sont de nos jours très peu exploités quand ils ne sont pas carrément jetés.

C'est dans le cadre de la valorisation de cette ressource que s'inscrit ce travail. Il s'agit de préparer divers charbons actifs à partir des noyaux de dattes locales et leurs utilisations dans l'épuration des eaux usées urbaines. L'influence de la variété de la datte va être étudiée, afin de sélectionner la variété qui permet au mieux d'obtenir les meilleurs taux d'épuration.

Le premier chapitre, nous présentons une généralité sur les eaux usées ; les problèmes et les sources de pollution et les concepts de base des indicateurs de qualité d'eau qui précise les différents types des eaux usées ainsi que on indique leurs procédés de traitement.

Le deuxième chapitre de cette thèse présente une étude bibliographique relative au phénomène d'adsorption ; leurs types et différentes isothermes soit en phase liquide gazeuse ou liquide solide, et aux charbons actifs par leur méthodes et matières premières de préparations spécifiquement les noyaux des dattes ainsi que les applications de ce adsorbant dans le traitement des eaux urbaines.

Dans le troisième chapitre, nous exposons les produits et les matériels ainsi que les méthodes de ; préparations les charbons actifs à partir deux variétés des noyaux des dattes locales de différentes régions par l'activation chimique par l'acide phosphorique à $600^{\circ}C$, les essais d'adsorption de la demande chimique en oxygène par les charbons actifs préparés.

Les résultats expérimentaux ainsi que leur discussion sont présentés dans le quatrième chapitre, les caractérisations des charbons actifs préparés et réalisés par différentes techniques comme microscopie électronique à balayage (MEB), la méthode de BET (adsorption de nitrogène N_2 à $77K$) pour obtenir les propriétés texturales (la surface spécifique, le volume et la surface microporeuse, volume des pores...), l'analyse élémentaire et la méthode de Boehm pour détermination des fonctions de surface, ainsi que les propriétés

physicochimique ; le PH, le taux de cendre, le taux d'humidité...

Nous exposons au niveau de ce chapitre aussi les résultats obtenus par l'influence des paramètres (PH, la masse d'adsorbant, le temps de contact, la vitesse d'agitation) sur l'adsorption de la demande chimique en oxygène DCO par les charbons actifs de propriétés textures optimales ainsi que donnons les isothermes d'adsorptions ajustés selon les modèles de Freundlich et de Langmuir..., la cinétique d'adsorption à été étudié.

Généralité sur les eaux usées et leurs traitements

Sommaire

1.1 Introduction	6
1.2 Définition des eaux usées	7
1.3 Les types des eaux usées	8
1.4 La pollution des eaux	9
1.5 Principaux indicateurs de pollution des eaux usées	11
1.6 Les étapes et les procédés de traitement des eaux usées urbaines . .	15
1.7 Conclusion	19

1.1 Introduction

Lorsque l'homme utilise l'eau, il ne fait pas que la consommer mais il en rejette une partie dans l'environnement. C'est ce que l'on appelle l'eau usée. Cette eau usée peut

contenir différents polluants. On a donc tout d'abord commencé à la traiter pour des raisons sanitaires. Les premiers réseaux d'évacuation des eaux usées remontent à l'antiquité. Au XIXe siècle, les premiers systèmes de traitement de ces eaux ont vu le jour, les premiers objectifs étaient alors sanitaires hygiéniques et de confort. La prise des consciences des écologistes des années 70-80 a permis de prendre en compte l'impact environnemental des eaux usées : il a alors fallu éliminer de nombreux polluants chimiques, dont certains étaient encore inconnus. Cependant de nombreux progrès restent encore à faire. Les méthodes de traitements sont en constante évolution afin de répondre de manière spécifique au contexte dans lequel les stations de traitement s'insèrent.

Les eaux usées quelque soit leur origine sont généralement chargées en éléments indésirables qui selon leur quantité et composition représentent un danger réel pour les milieux récepteurs ou leurs utilisateurs . L'élimination de ces éléments toxiques exige de concevoir une chaîne de traitement. Toutefois , avant de concevoir tout procédé d'épuration, il est impératif de caractériser l'effluent à traiter quantitativement et qualitativement.

Dans ce chapitre, nous présentons une généralité sur les eaux usées et positionnons les problèmes et les sources de pollution de l'eau et les concepts de base des indicateurs de qualité d'eau ainsi que on indique les procédés de traitement les eaux usées.

1.2 Définition des eaux usées

Une eau usée est une eau qui a subi modification défavorable des propriétés physico-chimiques et biologiques, produite directement ou indirectement par les activités humaines, les rendant impropres à l'utilisation normale établit [4]. Les eaux usées sont toutes les eaux des activités domestiques, agricoles et industrielles chargées en substances toxiques qui parviennent dans les canalisations d'assainissement. Les eaux usées englobent également les eaux de pluies et leur charge polluante, elles engendrent au milieu récepteur toutes sortes de pollution et de nuisance [4, 5].

1.3 Les types des eaux usées

Les problèmes d'environnement liés aux activités et à la concentration des populations et des sociétés humaines deviennent de plus en plus importants. En effet, que soit au niveau industriel, urbaine ou agricole, la pollution générée par l'homme affecte de plus en plus le cycle de l'eau, les traitements artificiels doivent venir en aide et compléter les cycles naturels d'auto-épuration. Les eaux usées arrivant au niveau des stations d'épuration proviennent principalement de cinq sources :

1.3.1 Les eaux usées domestiques

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont constituées essentiellement d'excréments humains des eaux ménagères de vaisselle chargées de détergents, de graisses appelées eaux grises et de toilette chargées de matières organiques azotées ou phosphatées et de germes fécaux appelées eaux noires [3].

1.3.2 Les eaux usées industrielles

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques, azotées ou phosphorées, elles sont chargées en différentes substances chimiques organiques et métalliques. Selon leur origine industrielle, elles peuvent également contenir [6] :

- Des graisses (industries agroalimentaires, équarrissage).
- Des hydrocarbures (raffineries).
- Des métaux (traitements de surface , métallurgie).
- Des acides ou des bases et divers produits chimiques (divers industries chimiques tanneries).
- De l'eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermiques).
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, des déchets radioactifs) [7].

1.3.3 Les eaux de ruissellement-pluviales

Ce sont des eaux de pluies et de lavage des chaussées. Ces eaux sont caractérisées par la présence des matières en suspension en grande quantité ainsi que des hydrocarbures provenant de la circulation automobile. Les eaux de pluie ruissellent dans les rues où sont accumulées de polluants [8,9].

1.3.4 Les eaux usées urbaines

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité [9, 10].

Le « tout -à- l'égout » est une expression significative ; elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques [11].

1.3.5 Les eaux usées agricoles

Ce sont des eaux de drainage et des rejets de fermes. Ces eaux sont caractérisées par la présence de fortes concentrations de pesticides et d'engrais, elles ont une valeur fertilisante très importante [12].

1.4 La pollution des eaux

La pollution ou la contamination de l'eau peut être définie comme la dégradation de celle-ci en modifiant ses propriétés physique , chimique et biologique par des déversements rejets des dépôts directs ou indirects de corps étrangers ou de matières indésirables

telles que les microorganismes, les produits toxiques, les déchets industriels [13].

Ces substances polluantes peuvent avoir différentes origines : urbaine (activités domestiques ; eaux d'égout, eaux de cuisine...) agricole (engrais, pesticides) industrielle (chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage...), La pollution des eaux usées se manifeste sous forme minérale ou organique et microbiologiques [9].

1.4.1 Pollution minérale

Elle est constituée essentiellement des métaux lourds en provenance des industries métallurgiques de traitement de minerais. On peut citer le Plomb, le Cuivre, le Fer, le Zinc et le Mercure. Il y'a aussi le cas de certains sels à forte concentration, ces éléments sont non biodégradables et de ce fait un traitement tertiaire devient plus que nécessaire [1,4].

1.4.2 Pollution organique

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides formant de loin la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses... etc.) mais également des rejets industriels [14]. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (*MES*), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{-2}) qu'elles réduisent en sulfure qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène engendrant une odeur

d'œufs pourris [4, 15].

1.4.3 Pollution microbiologique

Le rejet urbain en général présente des conditions très favorables à la prolifération de certains germes pathogènes et d'organismes vivants. On peut citer les virus, les bactéries, les protozoaires, les vers et les microchampignons [15]. Ces différents éléments garantissent une masse permanente en germes utiles à l'épuration par biodégradation [1].

1.5 Principaux indicateurs de pollution des eaux usées

Les eaux usées sont des liquides de composition hétérogène, chargés de matières minérales ou organiques pouvant être en suspension ou en solution et dont certaines peuvent avoir un caractère toxique, les indicateurs de pollution sont identifiés par les paramètres qui sont :

1.5.1 La température

Fondamentalement importante par son effet sur beaucoup de propriétés, par exemple l'accélération des réactions chimiques, la réduction de la solubilité des gaz, l'amplification des goûts et des odeurs. etc [16]. Elle joue un rôle primordial dans la distribution des espèces aussi bien par ses niveaux extrêmes que par ses variations diurnes ou saisonnières [12].

1.5.2 La turbidité

La turbidité est inversement proportionnelle à la transparence de l'eau, la présence de matières en suspension et/ou de colloïdales donne un aspect trouble à l'eau. Elle dans l'eau peut être due à l'argile au limon, aux rejets industriels ou à la présence d'un grand nombre de micro-organismes [1, 16].

1.5.3 La conductivité

La mesure de la conductivité donne une idée sur la salinité de l'eau. Plus la concentration ionique des sels dissous est grande et plus la conductivité est importante [1].

1.5.4 La couleur et l'odeur

La couleur et l'odeur sont des indicateurs de la pollution de l'eau. La couleur d'une eau usée urbaine est grisâtre mais certains rejets industriels (teinture, papeteries. . .) contiennent des colorants particulièrement stables. Ils existent plusieurs gaz qui donnent des odeurs particulières à l'eau résultant d'une fermentation ou décomposition, parmi lesquels on peut citer NH_3 , H_2S ... [1].

1.5.5 Les matières en suspension (M.E.S)

C'est la masse de matières insolubles ou colloïdales retenues par filtration quantitative ou séparées par centrifugation , elles s'expriment en milligramme par litre. Elles donnent également à l'eau une apparence trouble et souvent un mauvais goût et une mauvaise odeur. Elles sont fonction de la nature des terrains traversés, de la saison, de la pluviométrie , de régime d'écoulement des eaux, de la nature des rejets,. . . etc [17].

1.5.6 Le potentiel hydrogène (pH)

Les eaux superficielles constituent un système physico-chimique complexe tamponné par les divers équilibres entre les espèces moléculaires ou ionisées présentes dont les équilibres carboniques. Le pH indique la concentration en ions H^+ présent dans l'eau . Les micro-organismes autorisent une gamme de pH allant de 5 à 9 en milieu aérobie et de 6 à 8 en milieu anaérobie. En général, les effets du pH se font surtout sentir par l'influence qu'exerce ce paramètre sur les équilibres entre les autres composés du milieu (azote ammoniacal, sulfure de sodium , acide cyanhydrique...etc) lorsqu'ils ont une toxicité variable

selon qu'ils se trouvent ou non sous forme ionisée [12].

1.5.7 La demande biochimique en oxygène (DBO)

La demande biochimique en oxygène DBO est par définition la quantité d'oxygène nécessaire aux microorganismes vivants présents dans le milieu pour assurer l'oxydation et la stabilisation des matières organiques présentes dans l'eau usée. Par convention la DBO est la valeur obtenue après cinq jours d'incubation DBO_5 . L'essai normalisé prévoit un ensemencement microbien à l'aide d'eau usée domestique, d'une eau de rivière ou d'un effluent de station, et une incubation à $20^{\circ}C$ à l'abri de la lumière [18, 19].

1.5.8 La demande chimique en oxygène (DCO)

C'est la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire qui correspond à la quantité des matières oxydables par oxygène renfermé dans un effluent exprimée en mg d'oxygène O_2 par litre [20]. Elles représentent la plus part des composés organiques (détergents, matières fécales). Elle est mesurée par la consommation d'oxygène par une solution de dichromate de potassium en milieu sulfurique en présence de Sulfate d'argent et de sulfate de mercure II (complexant des chlorures) à chaud pendant 2 h à $150^{\circ}C$ selon APHA [1, 21].

1.5.9 La biodégradabilité

Le rapport $K = DCO/DBO_5$ estime la biodégradabilité qui traduit l'aptitude d'un effluent à être décomposé ou oxydé par les micro-organismes qui interviennent dans le processus d'épuration biologique des eaux. La valeur du coefficient K détermine le choix de la filière de traitement à adopter, si l'effluent est biodégradable on applique un traitement biologique, sinon on applique un traitement physicochimique si :

- $k < 1,5$: Les matières oxydables sont constituées en grande partie de matières fortement biodégradable.

- $1,5 < K < 2,5$: les matières oxydables sont moyennement biodégradables.
- $2,5 < K < 3$: les matières oxydables sont peu biodégradables.
- $K > 3$: les matières oxydables sont non biodégradables [22].

1.5.10 Les nutriments (Le phosphore et l'azote)

Le phosphore se trouve dans l'eau usée sous deux formes des sels minéraux (Ortho-phosphates, polyphosphates) des composés organiques. La présence des ortho-phosphates dans les eaux naturelles est liée à la nature des terrains traversés à la décomposition de la matière organique et aux engrais phosphatés industriels entraînés par lessivage ou par infiltration [1].

L'azote se trouve dans l'eau usée sous forme organique ou ammoniacale dissoute, cette pollution azotique a un grand effet à la fois sur la santé humaine et sur l'environnement [23]. Il est souvent oxydé pour éviter une consommation d'oxygène O_2 dans la nature et un risque de toxicité par l'ammoniaque gazeux dissous NH_3 en équilibre avec l'ion ammoniac NH_4^+ [1, 24].

La nitrification est une transformation chimique de l'azote organique par l'intermédiaire de bactéries et passe par les étapes [1, 25] :

- N organique à NH_4^+ : ammonification.
- NH_4^+ à NO_2^- : nitrification par Nitrosomonas .
- NO_2^- à NO_3^- : nitration.

1.5.11 Les métaux lourds

Les métaux lourds se trouvent dans les eaux usées urbaines sous forme de trace. Des concentrations élevées sont en général révélatrices d'un rejet industriel sans aucun doute. Leur présence est nuisible pour l'activité des micro-organismes, elle va donc perturber

le processus d'épuration biologique. Leur élimination se fait au cours de la phase de décantation- filtration du traitement [25–27].

1.6 Les étapes et les procédés de traitement des eaux usées urbaines

Les différents traitements des eaux usées urbaines existant de nos jours ont tous pour but d'améliorer la qualité des effluents rejetés dans l'environnement, Les différentes techniques n'ont pas la même efficacité, c'est pourquoi il convient le plus souvent de les utiliser en complément les unes des autres. Ainsi, les processus classique de traitement des effluents urbains en station d'épuration la figure 1.1 sont : le traitement physico-chimique (prétraitement et traitement primaire), le traitement biologique (secondaire) et la finition ou traitement tertiaire [28].

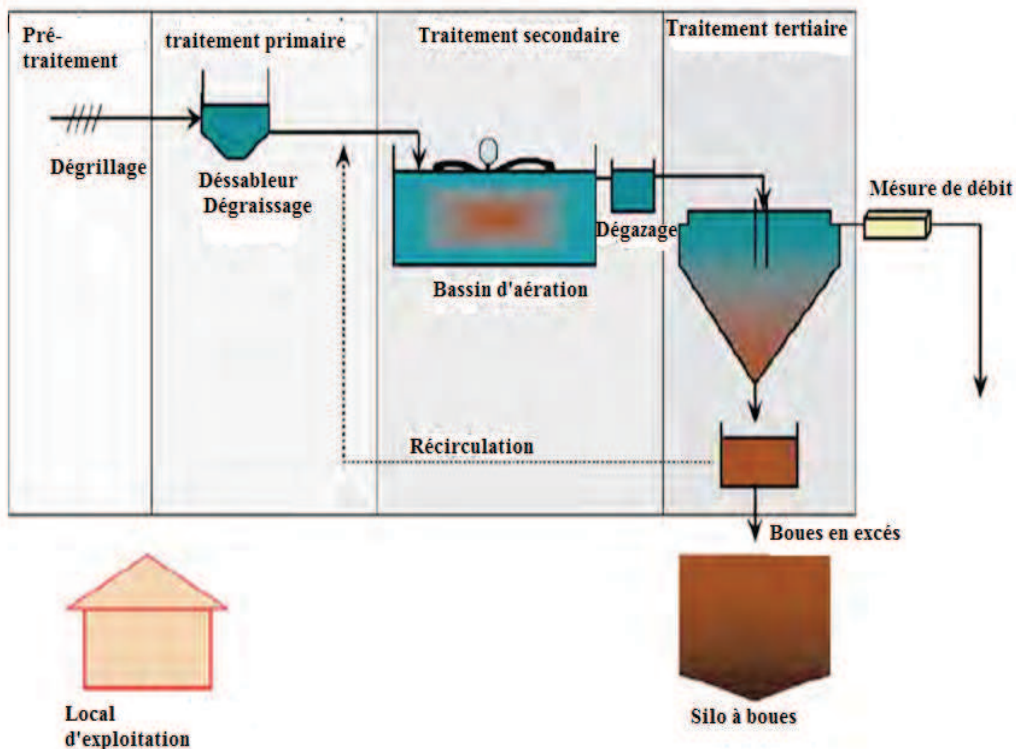


FIGURE 1.1: Différent procédés de traitement des eaux usées.

1.6.1 Le traitement physico-chimique

1.6.1.1 Le prétraitement

Pour objectif d'éliminer les éléments les plus gros qui sont susceptibles de gêner les traitements ultérieurs et d'endommager les équipements. Il s'agit des déchets volumineux (dégrillage), des sables et graviers (dessablage) et des graisses (Dégraissage -désuilage) [28].

- **Dégrillage**

Le dégrillage consiste à faire passer les eaux usées au travers d'une grille métallique ou un tamis tournant automatique, retiennent les éléments les plus grossiers. Après nettoyage des grilles, les déchets sont ensuite envoyés en décharge ou à une unité d'incinération [29].

- **Dessablage**

Le dessablage est constitué d'un bassin où la réduction de vitesse d'écoulement permet la décantation des sables, ces derniers seront récupérés par pompage. Par ce processus, sont enlevés de l'eau les éléments grossiers et les sables de dimension supérieure à $200 \mu m$ [30].

- **Désuilage – dégraissage**

Le dernière étape du prétraitement est le désuilage-dégraissage. Il se base également sur la réduction de vitesse d'écoulement des eaux afin de faire flotter les graisses. Cette flottation est accélérée par l'injection de microbulles d'air par le fond. Les graisses sont ensuite raclées en surface. Cette technique permet d'éliminer 80 % à 90 % des graisses et matières flottantes (soit 30 % à 40 % des graisses totales). Les eaux usées après prétraitement ne contiennent plus qu'une charge polluante dissoute et des matières en suspension [31].

1.6.1.2 Traitement primaire

Regroupe les procédés physiques ou physico- chimique visant à éliminer par décantation une forte proportion de matières minérales ou organiques en suspensions. A l'issue du traitement primaire , 50 % à 60 % des matières en suspension sont éliminées par coagulation-floculation [28].

- **Décantation**

Le traitement primaire consiste en la décantation des matières en suspension (MES) dans un bassin de sédimentation. En éliminant une fraction de ces solides en suspension, il permet d'alléger les traitements biologiques ultérieurs. La décantation des *MES* entraîne également avec celle des micropolluants et des micro-organismes [31].

- **Coagulation et floculation**

L'opération de coagulation-floculation a pour le but la croissance des particules colloïdales par leur déstabilisation puis formation des floes par absorption et aggrégation [32, 33], ces particules s'agglutinent pour former un floe qu'on peut facilement éliminer par les procédés de décantation et filtration [34].

Le mot coagulation vient du latin coagulée qui signifie « agglomérer » et consiste à ajouter à l'eau un réactif permettant la déstabilisation des particules en suspension par la neutralisation de leurs charges négatives qui sont à l'origine du maintien en suspension stable c'est-à-dire à l'annulation du potentiel zêta [35].

La floculation est le processus de grossissement et d'uniformisation des petits floes formés lors de l'introduction du coagulant. Elle a pour but d'augmenter la probabilité des contacts entre les particules colloïdales déstabilisées et leur agglomération pour accroître son volume et sa masse et sa cohésion [33].

- **La filtration**

C'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 . La filtration habituellement précédée par des traitements de coagulation, de floculation et de décantations permet d'obtenir une bonne élimination des bactéries, de la couleur de la turbidité et indirectement de certains goûts et odeur [36].

1.6.2 Traitements secondaire

Recouvrent les techniques d'élimination de la matière polluante soluble (carbone, azote et phosphore). Ils constituent un premier niveau de traitement biologique. Les techniques d'épuration biologique utilisent l'activité des bactéries présentes dans l'eau qui dégradent les matières organiques. Parmi le traitement biologique on distingue le procédé biologique extensif et intensif [37].

1.6.3 Traitement tertiaire

Les traitements tertiaires complètent les traitements primaires et secondaires qui regroupent toutes les opérations physiques, chimiques ou biologiques comme la désinfection et la déphosphoration. Les procédés de désinfection les plus couramment mis en œuvre sont l'utilisation du chlore et de ses dérivés, l'ozone et le rayonnement ultraviolet, la déphosphoration peut être réalisée par des voies physico-chimiques ou biologiques [38].

Le tableau 1.1 présente un résumé des étapes utilisées dans chaque traitement et les opérations unitaires utilisées en fonction des impuretés à éliminer [4, 39] :

TABLE 1.1: Procédés utilisés pour les traitements des polluants de l'eau [39].

Etapes	Impurtés	Opérations unitaires	
Traitement préliminaire et primaire	Matières en suspension	dégrillage, dessablage, sédimentation filtration, flottation, addition de polymères chimiques, coagulation, sédimentation	
Traitement secondaire	Composés organiques biodégradables	Boues activées, réacteur à film fixé : lit bactériens et contacteurs, disque biologiques rotatifs, Lagunage, filtration sur sable, systèmes physico-chimiques	
	Composés organiques volatils	Stripping à l'air. Adsorption sur charbon actif.	
	Organismes pathogènes	Chloration, Ozonation, UV.	
Traitement tertiaire ou « avancé »	Nutriments	Azotés	Nitrification et dénitrification par croissance en suspension ou sur lit fixe. Stripping à l'ammoniaque. Echange d'ions. Chloration.
		Phosphores	Addition métaux/sels Chaulage + coagulation/sédimentation Elimination biologique du phosphore Elimination biologique et chimique du phosphore

1.7 Conclusion

Le traitement des eaux usées est un domaine vaste et un processus très important pour la vie quotidienne des habitants des villes. On effectue l'épuration des eaux usées non seulement pour protéger la santé de la population et éviter les maladies contagieuses, mais aussi pour protéger l'environnement. Dans ce premier chapitre nous avons présenté une généralité sur les eaux usées qui proviennent aux stations d'épuration et ressource par différentes origines, notamment des activités humaines au niveau domestique, agricole et industrielle. Nous avons commencés par la définition des eaux ainsi une description

des diverses sources de pollution ainsi que les indicateurs de qualité de l'eau, ensuite nous avons mentionnés les différentes étapes de traitements des eaux usées comme les traitements usuels (primaires et secondaires) qui ont été complétés par des traitements qui visent à éliminer le plus possible de substances nocives pour les écosystèmes (tertiaires).

Généralités sur le phénomène d'adsorption et le charbon actif

Sommaire

2.1	Introduction	21
2.2	Le phénomène d'adsorption	22
2.3	Le charbon actif	34
2.4	Adsorption par le charbon actif en système batch	49
2.5	Conclusion	58

2.1 Introduction

Une des techniques de séparation très fréquemment les plus importantes adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption qui a été proposé pour la première fois par *Kayser* en 1881 [40]. L'inverse de l'adsorption c'est la désorption qui a été proposé en 1909 par *M.C. Bain* [41, 42].

Ces phénomènes sont largement utilisées pour la séparation et la purification des gaz et

des liquides [43,44] allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Les applications environnementales typiques sont les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour élimination de polluants comme les substances humiques (responsables de la couleur) [45] ; le goût, les odeurs, les phénols et les crésols, ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables. On utilise presque exclusivement le charbon actif comme adsorbant grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale) [46].

Cette étude bibliographique porte quatre parties : La première partie présente une généralité sur le procédé d'adsorption : les types, les facteurs influents, les isothermes (gaz-solide, liquide-solide), la seconde partie s'intéresse au le charbon actif, présente leur préparation et leurs principales propriétés et les méthodes de caractérisation, la troisième partie décrit l'adsorption en système batch par le charbon actif et étudie la modélisation d'isotherme et la cinétique d'adsorption , la quatrième partie mentionne l'utilisation des charbons actifs dans le traitement des eaux usées urbaines.

2.2 Le phénomène d'adsorption

2.2.1 Définition

L'adsorption est un phénomène réalisée par des interactions entre le solide et les molécules du phase liquide ou gaz, donc elle est le phénomène de fixation de l'adsorbant sur la surface de l'adsorbat, quand les molécules se détachent on a la désorption, l'adsorption a été utilisée dès l'antiquité où les propriétés adsorbants comme les argiles ou les charbons étaient déjà connues [47].

2.2.1.1 Les types d'adsorption

Selon la force de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption : L'adsorption chimique et l'adsorption physique [48].

a) Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique se caractérise principalement par les grandes possibilités d'interaction qui conduisent à fortes chaleurs d'adsorption qui se rapprochent de la valeur des liaisons chimiques. Les mesures de susceptibilité, confirment que chimisorption implique le transfert d'électrons et la formation d'une véritable liaison chimique entre l'adsorbat et la surface solide [49]. Étant donné que la chimisorption implique une liaison chimique, elle se produit souvent à des températures élevées et elle est habituellement associée à l'énergie d'activation. En outre, les molécules adsorbées sont localisées sur des sites spécifiques et par conséquent ne sont pas libres de migrer autour de la surface [50, 51].

b) Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique qui est un processus mettant en jeu des forces non spécifiques (forces de *Van der Waals*), il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées et la chaleur d'adsorption est faible [49].

Les caractères distinctifs les plus importants peuvent être résumés comme suit [50] :

- Physisorption est un phénomène général avec un degré de spécificité relativement faible.
- Les molécules chimisorbées sont liées à des parties réactives de la surface, et l'adsorption est nécessairement limitée à une monocouche. A des pressions relativement élevées la physisorption se produit généralement une multicouche.
- Une molécule physisorbée conserve son identité et la désorption retourne à la phase fluide dans sa forme originale. D'une molécule chimisorbée subit une réaction ou de la dissociation, elle perd son identité et ne peut être récupérée par désorption.
- L'énergie de la chimisorption est du même ordre de grandeur que la variation d'énergie dans une réaction chimique comparable la physisorption est toujours exothermique, mais l'énergie impliquée n'est généralement pas beaucoup plus grande que l'énergie de condensation de l'adsorption. Cependant, il est sensiblement amélioré lorsque physisorption a lieu dans les pores très étroits.

- Une énergie d'activation est souvent impliqué dans la chimisorption à basse température du système ne peut pas avoir une énergie thermique suffisante pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Les systèmes de physisorption atteignent généralement l'équilibre assez rapidement, mais équilibration peut être lent si le processus de transport est déterminante pour la vitesse [50,52].

D'après *Manceau et al. 2002* [53] la figure 2.1 illustre les principales interactions entre un atome (ou une molécule) et un solide.

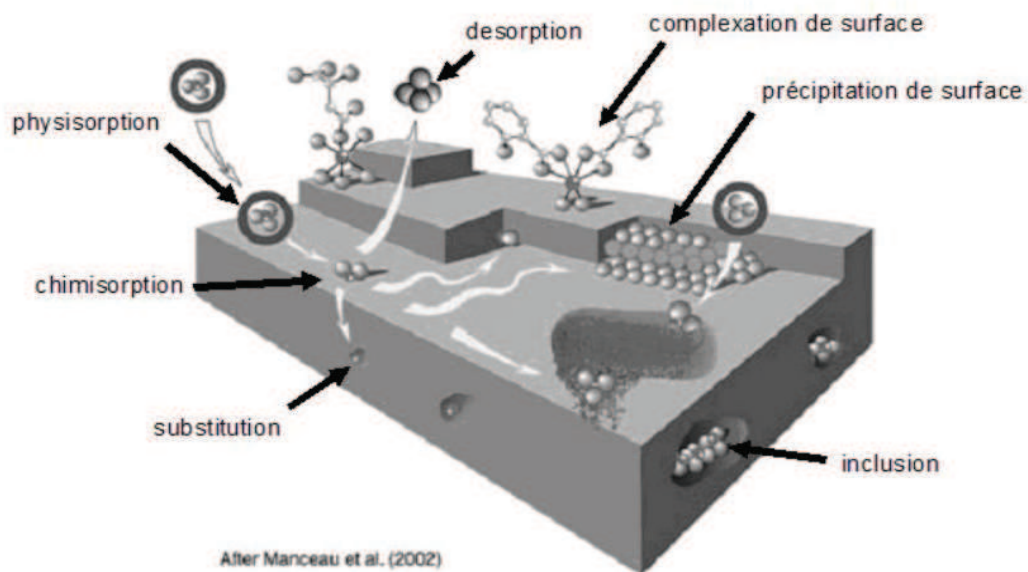


FIGURE 2.1: Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide / liquide

2.2.2 Les facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs principaux qui sont :

2.2.2.1 Nature de l'adsorbant , surface spécifique, porosité, chimie de surface

« Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel ». Un bel exemple de ceci est la difficulté de doser des polluants à l'état de traces à cause de l'adsorption dont ils sont l'objet de la part du flacon qui les contient [3].

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique. La cinétique d'adsorption dépend de la dimension de la surface externe des particules, elle est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption, cette dernière peut être augmentée généralement par traitement ou par broyage de la masse solide qui augmente sa porosité totale [54].

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [55].

D'après la règle de *Lundenius* [4] : " moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ". D'après la règle de *Traube* " l'optimisation des paramètres analytiques et particulièrement le pH augmente le rendement d'adsorption des polluants contenus dans les solutions aqueuses " [54].

2.2.2.2 pH et pH_{PZC}

L'effet du pH peut être décrit sur la base du point zéro de charge pH_{ZPC} correspondant à la charge nette d'adsorbant est nul [56]. Selon *Al – Degs et al* [57] le pH_{ZPC} est un indice de la capacité de surface (soit chargé positivement ou négativement), contrôlée par le pH de la solution environnante. Lorsque une solution solution de $pH < pH_{ZPC}$, l'adsorbant (charbon actif) va réagir comme une surface positive et comme une surface négative lorsque la solution $pH > pH_{ZPC}$ [3].

Al – Degs [58] a révélé que le charbon actif porte généralement une charge de surface net et négative et expositions négatifs relativement les valeurs du potentiel zêta en solution pour toutes les gammes de pH (de spectacle des valeurs progressivement plus négatifs que

le pH est augmenté) significative affecte les processus d'adsorption [3].

2.2.2.3 Température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température [59].

2.2.2.4 Concentration de l'adsorbat et la polarité

L'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toute fois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement. Pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires [60].

Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [60].

2.2.3 Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide [61].

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes dans la figure 2.2 [62] :

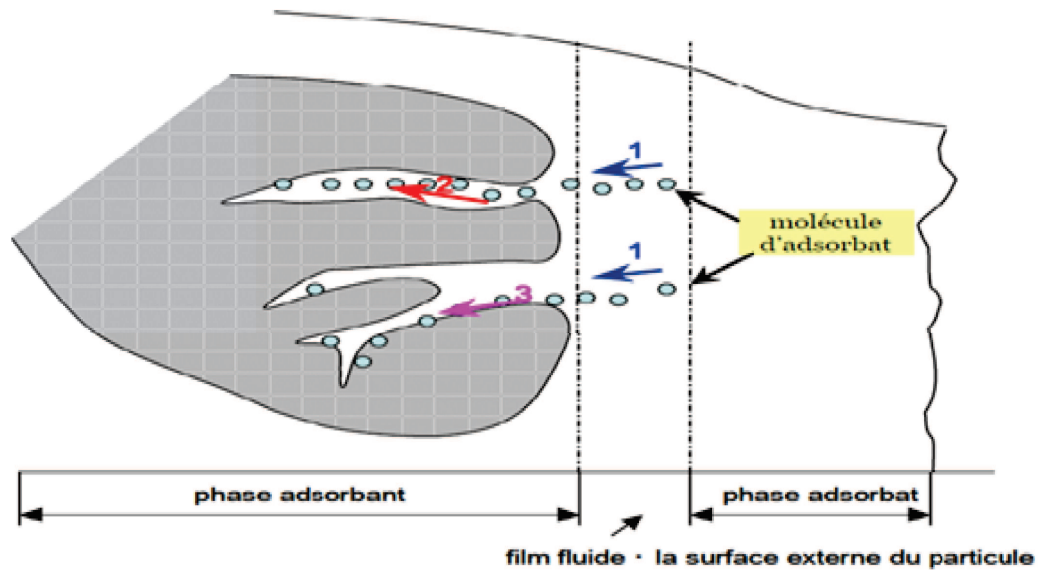


FIGURE 2.2: Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain(1-diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface)

- **Étape 01** : Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
- **Étape 02** : Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ,les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- **Étape 03** : Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

2.2.4 Isotherme d'adsorption

2.2.4.1 Adsorption gaz-solide

L'isotherme d'adsorption d'équation $V_{ads} = f(P/P_0)$ est obtenu en mesurant les quantités volumiques de gaz adsorbé V_{ads} pour des valeurs croissantes de la pression relative représentée par P/P_0 , P étant la pression d'équilibre et P_0 la pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée [63].

Six types d'isothermes sont répertoriés par IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [50, 63, 64]. Cette classification regroupe la plupart des isothermes étudiées dans la littérature (la figure 2.3) [65, 66], chaque type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

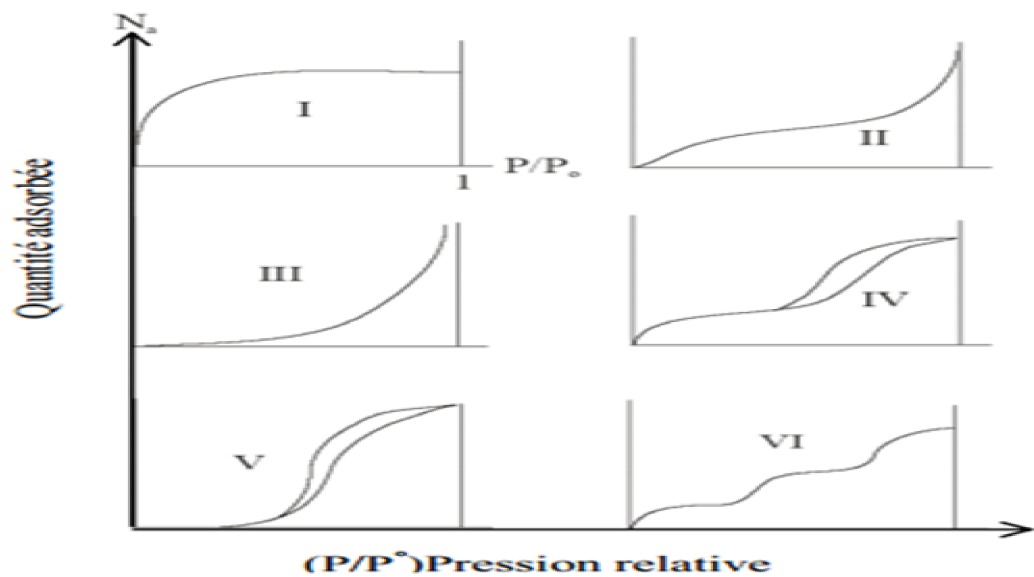


FIGURE 2.3: Les différents types d'isothermes selon IUPAC

L'isotherme de type *I* correspond à l'adsorption sur des solides microporeux (*rayon des pores* $< 2nm$) ou à la limite ne présentant aucune porosité. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant, une adsorption en mo-

nocouche correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression. Cette isotherme classifié au Trois formes représenté dans la figure 2.3 de quantité de gaz adsorbé Q en fonction de la P/P_0 : la forme (Ia) correspond à une microporosité exclusivement avec une distribution de pores dW/dL étroite (en général des tamis moléculaires ou $L < 0.8 - 1 \text{ nm}$), par conséquent une fois que les micropores sont remplis, l'adsorption s'arrête. La forme (Ib) représente l'adsorption d'un charbon avec une distribution de micropore plus hétérogène que pour (Ia). Finalement si l'adsorbant a une large distribution de microporosité et une mésoporosité bien développée l'isotherme obtenue aura la forme (Ic). L'augmentation de la quantité adsorbé Q_{gaz} , à partir de Q_{max} correspond à l'adsorption en multicouche sur la surface externe [2].

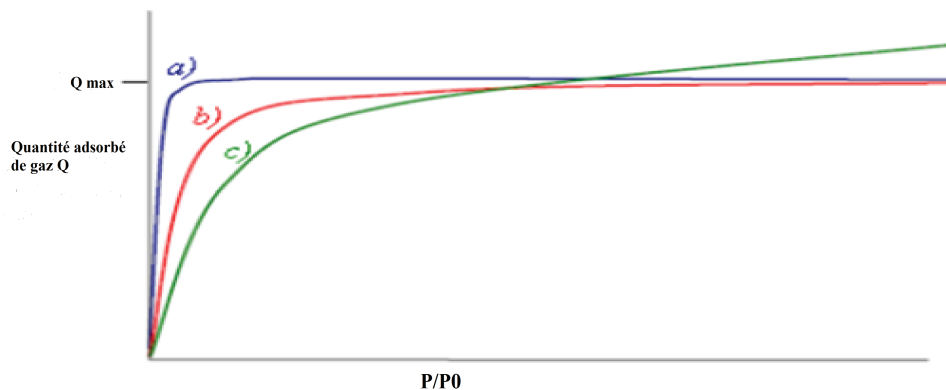


FIGURE 2.4: Représentation schématique des trois types d'isothermes du type *I* (*Ia*, *Ib*, *Ic*)

L'isotherme de type *II* est caractéristique de l'adsorption sur des surfaces mésoporeux ou macroporeuses (dont le diamètre moyen est supérieur à 20 nm). Le remplissage se fait en multicouche. Cette isotherme est réversible sur tout le domaine de pression.

L'isotherme type *III* plus rare dérive du précédent avec une première partie complètement inexistante (le plus souvent pour des échantillons macroporeux). Les multicouches sont formées dès les basses pressions du fait des fortes interactions entre l'adsorbant et l'ad-

sorbant . C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isotherme de type *IV* pour les échantillons mésoporeux ($2\text{ nm} < \text{rayons de pores} < 50\text{ nm}$). Il y a formation de monocouches et de multicouches. Elles présentent une boucle d'hystérésis généralement associée au remplissage des mésopores par condensation capillaire.

Peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type *I* (adsorption forte mais limitée) et de type *V*. Les isothermes de type *VI* présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène (hautement uniforme).

Les isothermes de type *V* pour les échantillons mésoporeux reflètent aussi une forte interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Comme pour les isothermes de type *III*, les multicouches sont formées dès les basses pressions. De plus, l'existence d'une hystérésis (définie ci-dessous) au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure [50].

- **Le Phénomène d'hystérésis (désorption)**

L'hystérésis (ou hystérèse) est un mot grec et signifant « après » ou « plus tard », c'est la propriété d'un système qui tend à demeurer dans un certain état quand la cause extérieure qui a produit le changement d'état a cessé. Quand un solide poreux est exposé à une vapeur de gaz, celle-ci condensent dans les pores, formant un liquide comme état dense. Ce phénomène, connu sous le nom de condensation capillaire, se produit à la pression de gaz inférieure à la pression de la vapeur saturée à la température donnée. Lorsque la température augmente, l'effet de la condensation capillaire disparaît, cependant, la température critique de la condensation capillaire est inférieure à la température critique en vrac. La condensation capillaire indique un déplacement de l'équilibre gaz-liquide apparente caractérisé par une étape typique dans les isothermes d'adsorption est associée à une hystérésis prononcée. Les isothermes adsorption-désorption forment une boucle re-

productible d'hystérésis dont la forme dépend la structure et la nature de la distribution des pores [67].

La hystérèse a été observée dans les isothermes d'adsorption pour un nombre de systèmes gaz-solide et en général elle est attribuée à l'adsorption des matériaux mésoporeux avec condensation capillaire [68].

La présence de pores débouchant à la surface du solide explique les irrégularités de la physisorption, lorsque la pression du gaz croît. Le retard observé lors de la désorption s'interprète par l'existence de pores en forme de bouteilles. Quatre boucles d'hystérésis typique ont été retenues [64,65] :

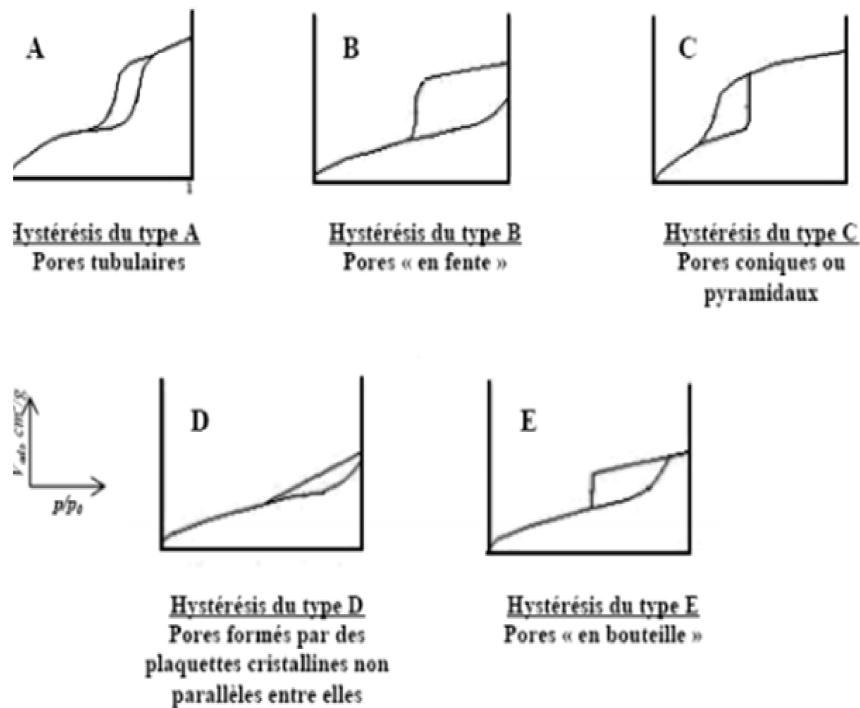


FIGURE 2.5: Classification selon de Boer des cinq types d'hystérésis

- Boucle de type H_1 pour les échantillons présentant une distribution très étroite de mésopores de taille uniforme.
- Boucle de type H_2 pour les échantillons dont la structure des pores est plus com-

plexe et se compose de réseaux intimement liés de pores de différentes tailles et formes (possédant souvent un goulot d'étranglement). Ce peut être le cas de pores associés à des particules sphériques.

- Boucle de type H_3 pour les échantillons composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.
- Boucle de type H_4 pour les échantillons également composés de pores en fente mais dont la distribution de taille de pores se situe principalement dans le domaine microporeux [65].

2.2.4.2 Adsorption liquide-solide

Expérimentalement, selon Giles [69], Les isothermes ont été classées en quatre types principaux et présenté dans la figure 2.6 : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition constante) :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

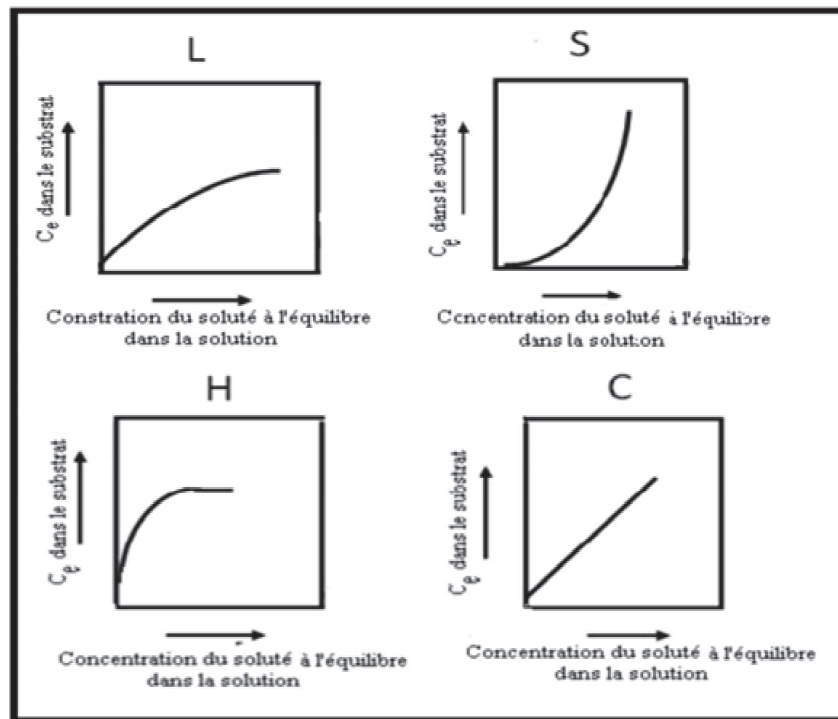


FIGURE 2.6: Les quatre principaux types des isothermes d'adsorption d'après *Giles et al.*

- **Classe L :** Les isothermes de *classe L* présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.
- **Classe S :** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui

s'attirent par des forces de *Van Der Waals*.

- **Classe H** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de *classe H* est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.
- **Classe C** : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [69].

2.3 Le charbon actif

2.3.1 Définition

Le conseil européen des fédérations de l'industrie chimique (C.E.F.I.C) [70] 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.

Le charbon actif dans son sens le plus large est un terme qui englobe un large éventail de matières carbonées amorphes qui présentent très grande porosité et une aire de surface étendue inter-particulaire importante [46, 71].

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 difficile 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 [63,72,73].

2.3.2 Les matières premières de préparation des charbons actifs

Les charbons actifs (CA) sont des matériaux de carbones poreux produits à partir de matières premières végétales de différentes sources [71, 74, 75] comme les bois [76, 77], les coques d'arachide [78–81], les noix de coco [82–84] les tiges de coton [85–87], bagasse [88], les bambou [89, 90], les noyaux de fruits cerises [91–94, 94], les déchets de thé [95–97], les noyaux d'abricot [98], les noyaux d'olives [99, 100], les quenouilles [101], les biomasses [102], les déchets solides des usines de production les jus des fruits [103, 104] et spécialement les noyaux des dattes [2, 105–110] que ce travail intéresse.

2.3.2.1 Les dattes et les noyaux des dattes

- **Définition**

Le palmier dattier a été dénommé *Phoenix dactylifera* par *Linné* en 1734 [111]. Le terme *Phoenix* proviendrait de *phoinix* nom du dattier chez les Grecs de l'Antiquité qui le considéraient comme l'arbre des Phéniciens [112], le fruit du palmier dattier (datte) est une baie sous forme allongée, oblongue ou arrondie [113] contenant deux parties sont présentées dans la figure 2.7 :

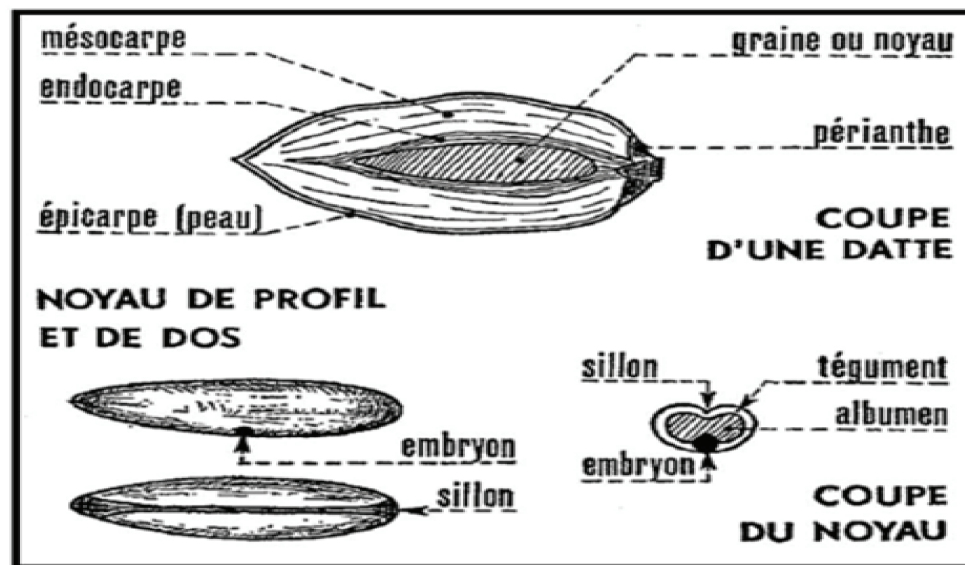


FIGURE 2.7: Les compositions de datte .

Une partie comestible : est représentée par la chair ou pulpe dont la forme, la consistance, la couleur à maturité sont variables selon les variétés (Les dimensions de 2 à 8 cm de longueur et d'un poids de 2 à 8 grammes , selon la couleur va de blanc jaunâtre au noir passant par les couleurs ambre, rouges, brunes plus en moins foncées) [114] :

- Un péricarpe ou enveloppe cellulosique fine dénommée peau.
- Un mésocarpe généralement charnu, de consistance variable selon sa teneur en sucre et de couleur soutenue.
- Un endocarpe de teinte plus claire et de texture fibreuse, parfois réduit à une membrane parcheminée entourant le noyau.

Une partie non comestible : représente 7 à 30 % [113] du poids de la datte formée par la graine ou le noyau ayant une consistance dure, variables selon les variétés, le noyau de forme allongée est de grosseur variable. Il est composé d'un albumen blanc, dur et carné, protégé par une enveloppe cellulosique de couleur brune. L'amande ou albumen contient une cellulose dite cylase, leurs dimensions sont très variables selon les variétés, elles sont en général de 2.5 cm de longueur et de 0.9 cm de largeur [114] .

- **Les variétés de dattes :**

Elles se différencient par leur saveur consistance la forme, la couleur, le poids et les dimensions [115]. En Algérie, il existe plus de 940 cultivars de dattes [116], les principales variétés cultivées sont :

- **La Deglet Nour** : variété commerciale par excellence, c'est une datte demi- molle, considéré comme étant la meilleure variété de la datte du fait de son aspect. Son onctuosité et sa saveur. A maturité, la datte est d'une couleur brune ambrée avec un épicarpe lisse légèrement plissé et brillant, le mésocarpe présente une texture fine légèrement fibreuse [111].

- **Les variétés communes** : ces variétés sont de moindre importance économique par rapport à Deglet Nour. Les plus répandues sont : Ghars, Degla Beida et Mech Degla. Les variétés de dattes dominantes en Algérie sont : Degla Beida, Mech Degla et Deglet Nour [111].

- **Classification des dattes**

D'après *Espiard, E* (2002) [114] la consistance de la datte est variable, Les dattes sont réparties en trois catégories :

- **Dattes molles** : Ahmar (Mauritanie), Kashram et Miskani (Egypte et Arabie- Saoudite).

- **Dattes demi- molles** : Deglet – Nour (Tunisie, Algérie), Mehjoul (Mauritanie), Sifri et Zahidi (Arabie- Saoudite).

- **Dattes sèches de consistance dure** : Degla – Beida et Mech – Degla (Tunisie et Algérie), Amersi (Mauritanie) [117].

- **Répartition géographique du palmier dattier**

- **En Algérie :**

Selon Monsieur Ghemri Youcef, président de l'Association Nationale Des Conditionneurs Et Exportateurs De Dattes (A.C.E.D) en Octobre 2015 : L'Algérie est le quatrième producteur mondial de dattes, son patrimoine phoenicicole dépasse les 19 *millions* de palmiers, avec une production annuelle de 930.000 *tonnes* de dattes.

La culture du palmier dattier occupe toutes les régions situées sous l'Atlas saharien soit 6000 *ha* depuis la frontière Marocaine à l'Ouest jusqu'à la frontière Est Tuniso-libyenne [118]. Du Nord au Sud du pays, elle s'étend depuis la limite Sud de l'Atlas saharien jusqu'à Reggan à sont celles de l'Est indemnes de Bayoud et qui concentrent toute la production de la variété Deglet-Nour, avec principalement les palmeraies d'Oued Righ et des Ziban, d'Oued Souf, de la cuvette de Ouargla et du Mzab. A l'ouest ce sont les palmeraies de l'Oued Saoura, du Touat, du Gourara et du Tidikelt [119]

- Dans le monde :

La culture du palmier dattier est concentrée dans les régions arides au Sud de la Méditerranée et dans la frange méridionale du proche Orient de puis le sud de l'Iran à l'Est jusqu'à la côte atlantique de l'Afrique du Nord à l'ouest.

Sur les rivages Européens de la méditerranée ainsi que celui du secteur méridionale de la péninsule Ibérique, le dattier est surtout cultivé comme arbre ornemental, bien qu'il le soit aussi pour la production de ses fruits dans quelques provinces d'Espagne [111].

En Afrique méditerranéenne, la culture du dattier est très anciennement pratiquée, au sud de l'Atlas, depuis l'Atlantique jusqu'en Egypte. La limite septentrionale de son aire de culture suite sensiblement le versant saharien du grand Atlas et l'Atlas saharien au Maghreb, le rivage méditerranéenne en Libye et en Egypte, après légèrement infléchi vers sud pour contourner le pays de Barca [111].

L'Asie occupe la première place en matière de distribution de cette espèce avec 60 million palmiers dattiers (Arabie saoudite, Iran, Irak, Oman, Kuwait, Yémen ...).

Aux Etats-Unis, le dattier a été introduit au XVIII siècle en Floride, par des missionnaires Espagnoles, mais sa culture ne débuta que vers 1900 en Californie, avec des variétés introduites d'Algérie et l'Iraq, les principaux centres de production sont actuellement en Californie méridionale [111].

En Australie, les premières introductions ont été effectuées en 1880 avec des noyaux. Par la suite, les rejets ont été importés d'Algérie, des Etats-Unis et d'Iraq, les deux principaux centres de production sont la Queensland et la Nord de l'Australie [111].

2.3.3 Les processus de préparation de charbon actif

Bansal et al en 1988 [74] ont présentés d'une manière simplifiées le processus le plus usuel pour la production d'un charbon actif sous forme poudre ou granulé et résumés présente dans la figure 2.7 [74] :

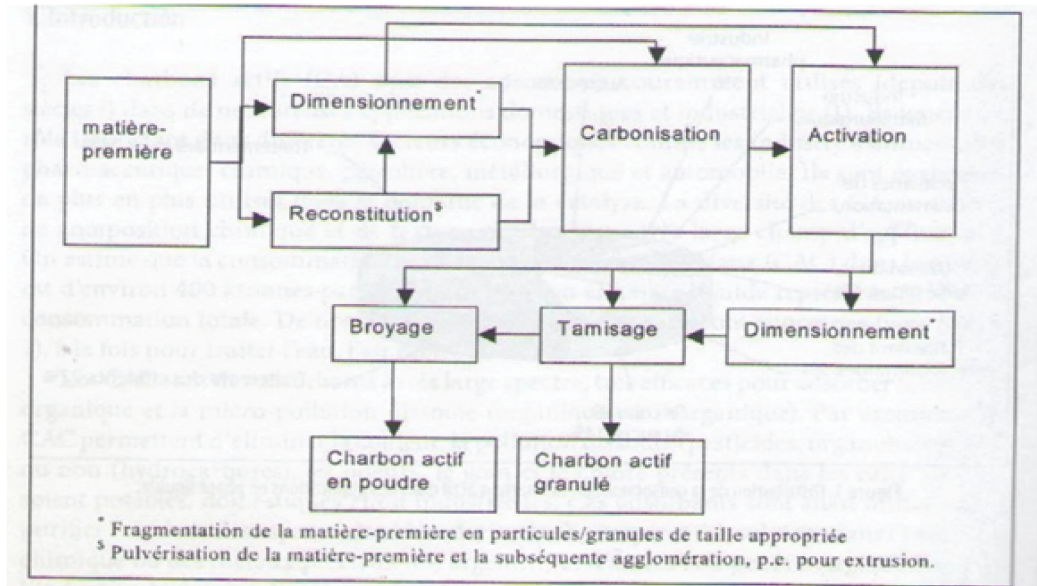


FIGURE 2.8: Schéma du processus le plus usuel pour produire le charbon actif d'après *Bansal et al*.

Les méthodes utilisées pour réaliser l'activation sont classées en deux grands types [63] :

- **L'activation physique**

Concerne la gazéification partielle du carbonisât par oxydation avec de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone CO_2 à des températures entre $850\text{ }^{\circ}C$ et $1100\text{ }^{\circ}C$. La porosité est développée par réarrangement structural et oxydation du carbone (création, ouverture, élargissement de pores). Les rendements de ce mode de préparation sont généralement d'ordre de 10 % soit plus faibles que pour l'activation chimique [3, 74, 120].

Dans ce type de pyrolyse (carbonisation) plusieurs étapes successives qui déroulent au sein du matériau [121] :

- Entre 150 °C et 300 °C, il y a élimination de l'eau adsorbée, et transformation de l'eau structurale en groupements hydroxyle et hydrogène au niveau structural. cette étape du dehydration favorise la formation de dehydro-cellulose, source principale de résidus solides [122].

-Entre 240 °C et 400 °C, la cellulose est brisée en résidus à quatre carbonés : il y a rupture des chaînes avec coupures des liaisons C – O et C – C. Cette étape de dépolymérisation entraîne une élimination d'eau, de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone, mais entraîne aussi la formation de goudrons. Il y a aussi une réaction parasite aboutissant à la formation de levoglucosan qui se décompose alors en produits carbonés volatils.

- A partir de 400 °C, on observe une étape d'aromatization aboutissant aux couches type graphite [121, 123].

L'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges.

• L'activation chimique

Dans l'activation chimique la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées simultanément à des températures plus basses [124]. L'activation chimique consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Parmi ces agents activant l'acide phosphorique H_3PO_4 offre plusieurs avantages [50, 125, 126] :

- C'est un agent non polluant (comparé à $ZnCl_2$).
- L'élimination est possible par lixiviation dans l'eau.
- Le recyclage de cet agent est possible après lavage à l'eau. De plus l'utilisation d'acide phosphorique donne la possibilité de développer des charbons microporeux et/ou mésoporeux dont la surface spécifique dépend de la température d'activation.

Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400 °C et 800 °C à sous une atmosphère

puis est lavé et séché. Le temps d'activation, la température de carbonisation et le taux de chauffage sont des variables importantes pour la préparation de charbon ayant de texture poreuse spécifique [75].

- **Les avantages et les inconvénients de l'activation chimique et physique**

Les avantages et les inconvénients de deux types d'activations de préparations de charbon actif a été résumé dans le tableau 2.1 :

TABLE 2.1: Les avantages et les inconvénients de l'activation chimique et physique

	Avantages	Inconvénients
Activation chimique	<ul style="list-style-type: none"> - Temps d'activation plus courts -Températures de pyrolyse plus basses (400 °C à 800 °C) - Un meilleur contrôle des propriétés texturales -Haut rendement - Grande surface spécifique -Microporosité bien développé -Distributionsde taille des micropores étroites -Réduction de la teneur en matières minérales 	<ul style="list-style-type: none"> - Processus corrosif - Exige d'étape de lavage - Les impuretés inorganiques - Plus cher
Activation physique	<ul style="list-style-type: none"> - Absences des impuretés - Processus non corrosif - Moins cher 	<ul style="list-style-type: none"> -Deux étapes de préparation -Températures d'activation plus élevées de(800 °C-1000 °C) -Mauvais contrôle de la porosité

2.3.4 Caractérisation des charbons actifs

2.3.4.1 Caractérisation texturale

La texture du charbon actif est voisine à celle du graphite. Elle se représente sous forme d'un empilement de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers, cette structure définit des pores à l'intérieur de la particule de charbon. Dans le

tableau 2.2 et la figure 2.9 , on trouve la classification des pores selon *Dubin* [64, 127, 128].

TABLE 2.2: Distribution de la taille des pores selon l'IUPAC.

	Macropore	Mésopore	Micropore
Rayon <i>nm</i>	50-100	1.8-2	Inferieur 1.8
Volume <i>cm³/g</i>	0.2-0.8	0.02-0.1	0.15-0.5
Surface massique <i>m²/g</i>	0.5-2	25-75	95% surface totale

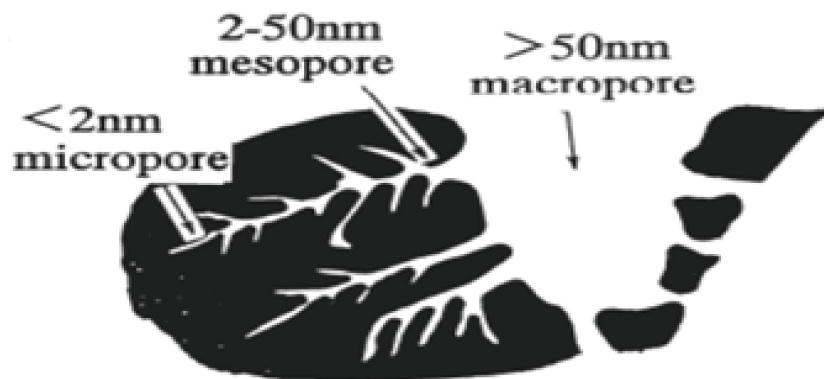


FIGURE 2.9: Structure de pores d'un charbon actif.

Les macropores n'ont aucun rôle dans le processus d'adsorption tandis que les micropores représentent 95 % de la surface totale du charbon, donc ils sont les lieux d'adsorption [129].

a) Caractérisation par microscopie électronique

- *Caractérisation par microscopie électronique par transmission (MET)*

La texture d'un adsorbant à savoir les mésopores et les micropores, peut être analysée en utilisant la microscopie électronique par transmission. Des telles études donnent une appréciation de la porosité d'un adsorbant et par conséquent une appréciation qualitative de sa capacité d'adsorption dans les solutions [63].

- *Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)*

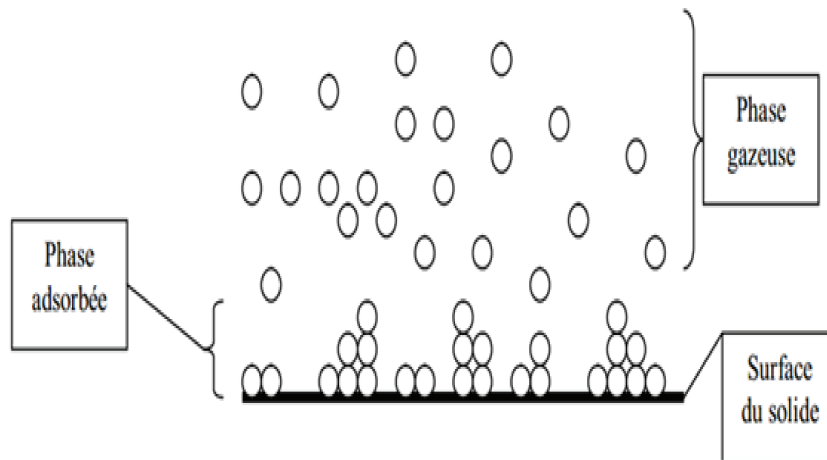
La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon pour le charbon actif l'utilisation de la MEB est limitée à l'observation des macropores en surface du matériau [63].

b) Caractérisation par adsorption- désorption gazeuse (N_2 à 77K)

- *Application de la théorie BET à la mesure des surfaces (Isotherme BET "Brunauer – Emmett - Teller ") :*

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, y compris la surface des pores ouverts [130]. Elle peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température. Ce type de procédé repose sur les travaux de *Brunauer, Emmett et Teller* [130] qui ont proposés une théorie sur l'adsorption physique reposant sur plusieurs hypothèses (la figure 2.10) :

- La surface est homogène, tous les sites possédant la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième.
- Existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent.

FIGURE 2.10: Schéma du modèle multicouche *B.E.T.*

L'équation de BET est représentée par equation :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad (2.1)$$

Avec : P : La pression à l'équilibre .

P_0 : La pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience.

V : La quantité de gaz adsorbée.

V_m : Le volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant (le volume occupé par une monocouche).

C : Constante de BET définie par :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R \cdot L}\right) \quad (2.2)$$

ou :

E_1 : Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide.

E_L : Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température absolue.

D'après la relation, on reporte graphiquement les valeurs de $[P/V_{ads}(P_0 - P)]$ en fonction de P/P_0 , on obtient une droite du type $y = \alpha x + \beta$ avec :

$$\alpha = \frac{C - 1}{V_m \cdot C}, \beta = \frac{1}{V_m \cdot C} \quad (2.3)$$

On peut alors déterminer à partir la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite V_m et C :

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}, C = \frac{1}{V_m + \beta} \quad (2.4)$$

Connaissant V_m , on peut alors déterminer la surface spécifique S_{BET} avec la relation :

$$S_{BET} = \frac{\sigma(V_m \cdot N)}{V_M} \quad (2.5)$$

Avec σ : Surface occupée par une molécule de vapeur

N : Nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

V_M : Volume molaire (22.4 L/mole pour les gaz parfaits)

Si le gaz utilisé est l'azote, à 77 K , $\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$, $V_M = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$, et la relation devient (équation 2.6) :

$$S_{BET} = 4.37 \cdot V_m \quad (2.6)$$

Suivant les valeurs de C et de V_m introduites, on obtient les isothermes d'adsorption. Néanmoins, l'équation BET n'est généralement applicable que sur un certain domaine de pressions relatives (entre 0.05 et 0.1) où les courbes théoriques et pratiques concordent (car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide).

- *Volume et taille des pores*

Les méthodes les plus habituelles pour analyser les isothermes de charbon microporeux sont la méthode $t(t - \text{plot})$ et la méthode de *Dubinin-Raduskévitch* [128]. Le volume spécifique de micropores V_{micro} et la surface spécifique externe S_{ext} (mésopores

+ macropore) peuvent être déterminés par la méthode t en utilisant une isotherme standard [131, 132].

- *Détermination du volume microporeux*

Le volume microporeux peut être estimé par différentes méthodes telles que celle de *Dubinin-Radushkevich (DR)* et t (t -plot).

- **Méthode de t (t – plot) :**

De *Boer* (1965) qui compare aux mêmes pressions relatives, les volumes adsorbés sur l'échantillon à examiner aux épaisseurs t des couches adsorbées sur un échantillon de référence connu en surface spécifique et de préférence de nature chimique identique (même chaleur d'adsorption) [3, 64, 133].

- **Méthode de Dubinin-Radushkevich (DR) :**

L'équation de *Dubinin-Radushkevich (DR)* est la dérivant de l'équation de *Dubinin Astakhov* est classiquement utilisée sous forme linéaire pour l'analyse des charbons actifs avec $n = 2$ [134].

$$\ln(V_{ads}) = \ln(V_0) - \left(\frac{R_{gaz} \cdot t}{E_0 \cdot B}\right) \cdot [\ln(P_0/P)]^2 \quad (2.7)$$

Avec

R_{gaz} : Constant de gaz, T : température d'analyse (k).

B : Coefficient d'affinité ($B = (E_0/E) = 0.33$ pour l'azote N_2).

E_0 : Énergie d'interaction (énergie caractéristique d'adsorption : physisorption ou chimisorption).

Le volume maximal de vapeur que l'on peut condenser dans les micropores (V_0) a été déterminée par extrapolation linéaire arrière de la section of the DR plots $\ln W$ en fonction de $\ln(P_0/P)^2$ [63].

E_0 énergie caractéristique (KJ/mol) liée à La taille des micropores (L) de charbon actif microporeux qui déterminée par l'équation suivante [135] :

- pour $E_0 < 20 \text{ KJ/mol}$:

$$L = \left(\frac{2\beta \cdot k}{E} \right) \quad (2.8)$$

- pour $E_0 > 20 \text{ KJ/mol}$:

$$L = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (2.9)$$

k (paramètre structurale) = 12 nm.kJ/mol lors de l'utilisation de l'azote à 77 K [2].

2.3.4.2 Fonctions de surface

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées (sites actifs) se forment à la surface des charbons. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres. Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, lactone, phénol et carbonyle pendant leur fabrication, puis leur stockage [136].

Le dosage des fonctions de surfaces acides des charbons actifs peut être effectué selon la méthode de *Boehm* [137] qui repose sur la force acido-basique des fonctions de surface. L'échantillon à étudier est mis en contact avec une solution de l'une des quatre bases de forces différentes : NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH et $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}$. On dose alors l'excès de base en retour par une solution d'acide chlorhydrique 0.1N , ceci permet de classer les fonctions acides en quatre groupes de force décroissante selon la figure 2.11 [123, 137] :

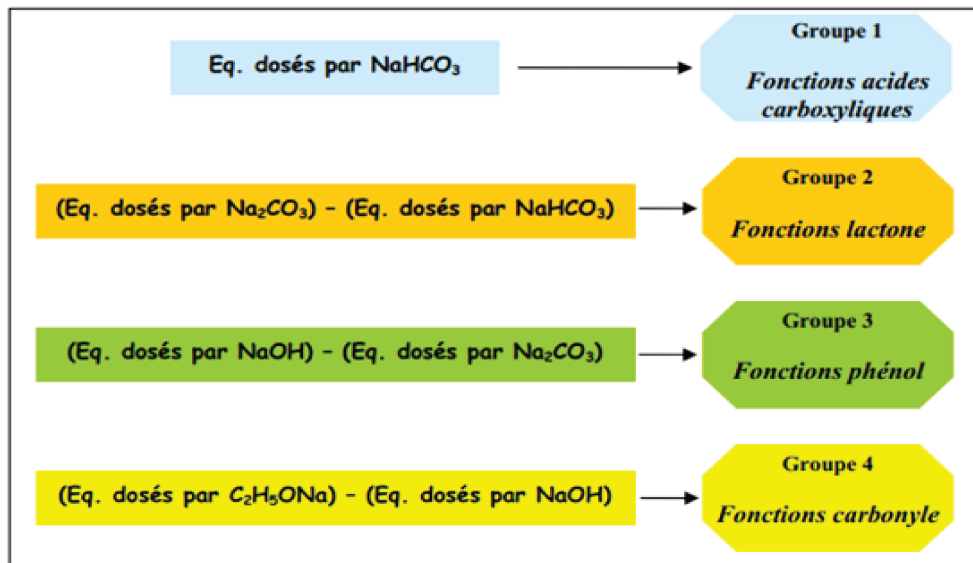


FIGURE 2.11: Classification de Boehm .

2.3.4.3 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (*IR*) est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. Le domaine infrarouge moyen entre 4000 et 200 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie vibrationnelle des molécules, états qui dépendent de certaines propriétés moléculaires telles que : la symétrie de la molécule, les constantes de force inter atomiques, le moment d'inertie autour de certains axes ...etc.

2.3.5 Régénération du charbon actif

Lorsque le charbon actif est utilisé comme un adsorbant, il se sature progressivement et finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant [138].

La régénération du charbon actif (de même que les adsorbants artificiels) est un produit coûteux. Il serait, la plupart du temps, prohibitif de remplacer le charbon saturé qu'il

faut donc pouvoir régénérer à cet effet, trois méthodes ont été développées :

a) *Régénération à la vapeur* : cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbés des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon.

b) *Régénération thermique* : par pyrolyse et combustion à 800 °C des substances organiques adsorbées.

c) *Régénération chimique* : procédé utilisant un solvant à une température de 100°C et avec un pH important. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbons (environ 1 %). Les polluants sont ensuite détruits par incinération [63, 138].

2.4 Adsorption par le charbon actif en système batch

L'adsorption comme tout processus de transfert est régie par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé. Il fait appel au potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et au coefficient de diffusion dans les pores [71].

Expérimentalement, soit un volume $V(L)$ de solution de concentration C_0 mise en contact avec une masse de charbon actif $m(g)$ à l'instant t la concentration de la solution est C_t et C_e à l'équilibre alors la quantité de soluté passant de la phase liquide vers le charbon actif donner par la relation suivante qui exprime l'isotherme d'adsorption :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t).V}{m} \quad (2.10)$$

Q_t : quantité adsorbée ($mg.g^{-1}$).

V : volume de la solution (l).

m : masse d'adsorbant (le charbon) (g).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat ($mg.l^{-1}$).

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat ($mg.l^{-1}$).

Le rendement d'adsorption calculé par l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e).100}{C_0} \quad (2.11)$$

2.4.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

2.4.1.1 Isotherme de Langmuir

Langmuir se base sur les hypothèses suivantes pour décrire son isotherme [139] :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
- Tous les sites sont identiques.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono moléculaire.
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

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

$$Q_e = Q_{max} + \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.12)$$

C_0 : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme de solide.

Q_e : La quantité de soluté dans la solution à l'équilibre.

Q_{max} : La capacité maximale d'adsorption en mg/g .

K_L : Constante cinétique de Langmuir qui est égale le rapport entre la constante cinétique d'adsorption et la constante cinétique de désorption.

Le facteur de séparation R_L est défini par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.13)$$

Avec :

$K_L(L/mg)$: Constante de Langmuir.

$C_0 (mg/L)$: Concentration initiale de l'adsorbat.

Selon les valeurs de R_L obtenues, le procédé d'adsorption est jugé selon *Hall* et al 1966 [140] comme suit :

- Si $R_L = 0$; l'adsorption est irréversible.
- Si $R_L < 1$; l'adsorption favorable.
- Si $R_L = 1$; Linéaire.
- Si $R_L > 1$; l'adsorption non favorable.

2.4.1.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif à des concentrations élevées dans l'eau et les eaux de rejet. L'isotherme d'adsorption de Freundlich [141] repose sur l'équation empirique

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.14)$$

Cette équation peut être linéarité de la façon suivante :

$$\ln Q_e = \ln K + (1/n) \ln C_e \quad (2.15)$$

K_F : Est le premier coefficient de l'équation de Freundlich qui représente la capacité d'adsorption.

n : Est le second coefficient de l'équation de Freundlich qui représente l'intensité de l'adsorption.

Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par l'adsorbant à l'équilibre.

C_e : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre.

2.4.1.3 Isotherme d'Elovich

L'équation est basée sur le principe de la cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouches décrite par la relation [142] :

$$\frac{Q_e}{Q_{max}} = K_E \cdot C_e \cdot \exp\left(\frac{-Q_e}{Q_{max}}\right) \quad (2.16)$$

$K_E (L \cdot mg^{-1})$: constante d'équilibre d'Elovich. Si l'adsorption est décrite par l'équation d'Elovich ; la constante d'équilibre et la capacité maximale peuvent être calculées à partir du tracé de $\ln(Q_e/C_e)$ en fonction de (Q_e) .

2.4.1.4 Isotherme de Temkin

Selon *Temkin et Pyzhev* 1940 [143, 144] isotherme de Temkin contient un facteur qui prend en considération les interactions adsorbat-adsorbant, suppose que :

(i) La chaleur l'adsorption de toutes les molécules dans la couche décroît linéairement avec une couverture dus à des interactions adsorbants-adsorbat.

(ii) L'adsorption est caractérisée par un distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à un certain énergie de liaison maximale.

La dérivation de l'équation d'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique comme appliqué dans l'équation de Freundlich :

$$Q_e = \left(\frac{R \cdot T}{b_T}\right) \cdot \ln(A_T C_e) = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (2.17)$$

b_T : constante d'isotherme de Temkin. A_T : constante d'isotherme de Temkin correspondant l'équilibre des liaisons (L/g).

B : constante associée à la chaleur de sorption (J/mol).

R : constante des gaz parfaits ($8.314 J.k^{-1}.mol^{-1}$).

C_e : concentration à l'équilibre ($mg.L^{-1}$) et $T(K)$: température absolue.

2.4.1.5 Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'isotherme de *Dubinin Radushkevich* suppose une surface hétérogène et elle est exprimée par l'équation [145] :

$$Q_e = Q_{max}.exp(-K\varepsilon^2) \quad (2.18)$$

ε : Potentiel de Polanyi calculé par $\varepsilon = \ln(1 + 1/C_e)$.

K ($mol^2 J^{-2}$) : Constante liée à l'énergie d'adsorption.

R ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) : Constante des gaz parfaits et $T(K)$ la température absolue.

L'isotherme de *D-R* peut être exprimée par sa forme linéaire :

$$\ln(Q_e) = \ln Q_{max} - k.\varepsilon^2 \quad (2.19)$$

K : est calculé à partir de la pente du tracé de $\ln Q_e$ en fonction de ε^2 , et l'énergie moyenne d'adsorption.

E ($kJ.mol^{-1}$) : peut être obtenue à partir des valeurs de K en employant l'équation [96, 104]

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K}} \quad (2.20)$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique mais l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de *D - R* fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [146] :

- Si $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$; la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- Si E est entre 8 et 16 kJ.mol^{-1} ; l'échange ionique est le facteur dominant.
- Si $E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$; la sorption est dominée par la diffusion intra particules [147].

2.4.1.6 Isotherme de Toth

Toth a modifié l'isotherme de Langmuir pour minimiser l'erreur entre les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption et les valeurs prédites. L'application de cette équation est plus convenable pour l'adsorption en multicouches, similairement à l'isotherme de *BET* qui est un type spécifique de l'isotherme de Langmuir .

L'équation peut être écrite comme [148] :

$$Q_e = \frac{C_e \cdot Q_{max}}{\left(\frac{1}{K_T} + C_e m_T\right)^{\frac{1}{m_T}}} \quad (2.21)$$

K_T, m_T : constante d'équilibre et l'exposant du modèle de Toth.

2.4.1.7 Isotherme de Langmuir-Freundlich

L'isotherme de Langmuir-Freundlich est basée sur les isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes [142].

Ce isotherme a été modélisé par équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{max}(K_L C_e)^n}{1 + K_L} \quad (2.22)$$

Ou :

K_L : Constante de Langmuir. n : constante déduite du modèle de Freundlich.

2.4.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

2.4.2.1 Modèle de pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Dans le cas d'une réaction d'ordre pseudo, la vitesse d'adsorption de l'est [149] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (2.23)$$

Où :

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ($1/min$).

Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites ($Q_t = 0$ à $t = 0$, $Q_t = Q_t$ à $t = t$) devient :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_t - \frac{K_1}{2.303}t \quad (2.24)$$

2.4.2.2 Modèle de pseudo second ordre

La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante [150] :

$$\frac{Q_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (2.25)$$

Où :

K_2 : la constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième -ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).

Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t .

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites ($Q_t = 0$ à $t = 0$, $Q_t = Q_t$

à $t = t$) devient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (2.26)$$

2.4.2.3 Modèles basés sur la diffusion moléculaire

- *Modèle de la diffusion intra-particule*

Le coefficient de diffusion intra-particulaire est déterminé par le modèle de *Weber* et *Morris* [79,151], ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire par la linéarisation de fonction $Q_t = f(t^{0.5})$, ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = K_p \cdot t^{0.5} + C \quad (2.27)$$

Où :

K_p : La constante de la diffusion intra particule de Weber en $(mg/g \cdot min^{0.5})$.

Q_t : la quantité adsorbée au temps t $(mg \cdot g^{-1})$.

C : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

t : le temps (min) .

- *Modèle de diffusion dans le film liquide :*

L'équation est donnée dans [73] par :

$$\ln(1 - F) = -K_{fd} \cdot t \quad (2.28)$$

Où :

F : fraction partielle à l'équilibre $F = (Q_t/Q_e)$.

K_{fd} : constante de vitesse.

2.4.2.4 Modèle d'Elovich

Ce modèle est représenté par l'équation suivante [152] :

$$Q_t = \frac{1}{\ln(\alpha + \beta)} + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.29)$$

Où :

α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/gmin).

$t_0 = 1/(\alpha + \beta)$.

β : La constante lié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

2.4.3 Thermodynamique d'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° ont été déterminés en utilisant les équations suivantes [59] :

$$\ln K_{ad} = \frac{-\Delta H_{ads}}{(R.T + \ln K_c)} \quad (2.30)$$

$$\Delta G_{ads} = R.T \ln K_{ads} \quad (2.31)$$

$$\Delta S_{ads} = \frac{(\Delta H_{ads} - \Delta G_{ads})}{T} \quad (2.32)$$

La chaleur d'adsorption Q_{ads} est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie ΔH_{ads} soit : $Q_{ads} = -\Delta H_{ads}$.

Où :

k_{ads} : est la constante d'adsorption à l'équilibre et $K_C = C_e/(C_i - C_e)$

R : la constante des gaz parfaits (valeur usuelle $R=8,314 \text{ J. mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$),

T : est la température absolue (K).

La chaleur d'adsorption Q_{ads} est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie ΔH_{ads} soit : $Q_{ads} = -\Delta H_{ads}$.

2.4.4 Traitement des eaux usées urbaines par le charbon actif

Plusieurs procédés chimiques et biologiques ont été utilisés pour l'enlèvement de des composés organiques dans les eaux usées, mais ils ont obtenu un succès limité à cause de la quantité et la variété des polluants chimiques est toujours de plus en plus en raison du développement industries chimique, pharmaceutique et les activités humains. Ainsi, un effort considérable a été réalisé pour développer plus efficace technologies pour leur élimination c'est le charbons actif, en raison de leur grande surface spécifique, structure très microporeuse et une grande réactivité de leur surface, est considéré comme adsorbants potentiels pour l'élimination des diverses composés organique et espèces inorganiques des eaux usées comme la demande chimique en oxygène DCO [153–155], les composés phénoliques [156–159], les colorant [89, 160], les métaux [161–164]. En particulier dans ces études l'adsorption de polluant organique DCO des eaux usées urbaines par le charbon actif préparé à base ligno-cellulosiques (noyaux des dattes).

2.5 Conclusion

Ce chapitre décrit les généralités sur le phénomène d'adsorption qui présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements des eaux usées par l'utilisation du charbon actif préparés à partir lignocellulosique en raison de faible coût de production et de sa capacité d'adsorption élevée pour de nombreux composés chimiques. Après avoir défini plus le charbon actif et les méthodes de préparation ainsi leurs caractérisations, nous verrons l'utilisation de charbon actif dans les eaux usées urbaines.

Matériaux et méthodes

Sommaire

3.1 Introduction	59
3.2 Présentation de la zone d'étude	60
3.3 Préparation et caractérisation des charbons actifs	61
3.4 Traitement des eaux usées par les charbons actifs préparés	70
3.5 Conclusion	74

3.1 Introduction

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans traitement des dévers polluants des eaux usées urbaines à cause de leur excellente capacité d'adsorption liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, le charbon actif est, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle.

On utilise dans cette étude les noyaux des dattes des régions de Biskra et El-oued pour préparer des charbons actifs de grandes surfaces spécifique pour le but d'éliminer

une quantité de polluants organiques dans les eaux usées urbaines de la commune de Sidi Khouiled wilayat Ouargla de sud d'Algérie.

La partie expérimentale de ce travail a été réalisée dans les laboratoires des établissements suivants : l'Université Kasdi Merbah Ouargla, la station d'épuration des eaux usées de Said Otba (Ouargla).

3.2 Présentation de la zone d'étude

Dans cette étude nous avons été intéressés par l'épuration des eaux usées de la région de Sidi Khouiled wilayat Ouargla .

3.2.1 Délimitation géographique

La wilaya d'Ouargla est située dans la partie sud d'Algérie à 820km de la capitale Alger, limitée au Nord (Djelfa, Biskra et El Oued), Sud (Illizi et Tamanrasset), Est (la Tunisie et El Oued), Ouest (Ghardaïa), d'une superficie de 163.230 Km² et demeure l'une des collectivités administratives les plus étendues du pays. Cette étude a lieu dans la commune de Sidi Khouiled qui est située à quinze kilomètres à l'Est de la ville d'Ouargla. Elle est limitée par Hassi Ben Abdallah (Est), N'Goussa (Nord), deux communes Ouargla et Ain Baida (Ouest) et la commune Ain Baida (Sud) , ses coordonnées géographiques sont : "31 °58 '50.49" Nord et "5 °24'58.14" Est .

3.2.2 Etude hydro-climatologique

Le climat de la région, comme cela est le cas avec toutes les zones désertiques, à savoir des étés chauds et secs et des hivers froids et peu de pluie. Et les caractéristiques du climat désertique (air sec, le taux d'évaporation est très élevé, surtout en été, les vents de sable et de la température saisonnière est trop élevée avec le taux élevé de solarisation) [165].

3.3 Préparation et caractérisation des charbons actifs

3.3.1 Les étapes de préparation les charbons actifs

Comme ce la a été décrit dans *le chapitre II (2.3.3)*, la préparation de charbon actif de grande surface spécifique réalisée par activation chimique, dans cette étude nous avons utilisé l'acide phosphorique H_3PO_4 comme agent d'activant impliquée les étapes suivantes :

3.3.1.1 Collecte les noyaux des dattes

Dans le but de valoriser les matériaux locaux en charbon actif, nous avons utilisé comme précurseur les noyaux de dattes provenant de deux région du sud-ouest Algérien (Biskra et Eloued) qui sont oasis connue par la très bonne qualité de ses dattes en lieu durant mars-juin 2013 de collection.

- *Wilaya de Biskra*

capitale des Ziban est située à environ 470Km au sud-est d'Alger limitée au nord par la wilaya de Batna, à l'Est par wilaya de Khenchela , l'Ouest par wilaya de Msila et Djelfa, au sud par wilaya d'El-Oued et Ouargla . Elle fait partie de la région aride du pays dont le climat est du type saharien (été chaud et hiver doux).

- *Wilaya d'El-oued*

La wilaya d'El-Oued se situe au Sud – Est du territoire national dans le Nord –Est du Sahara .Elle couvre une superficie totale de 80000 km^2 , limitée : au nord par les wilayas de Tébessa et Khenchla, à l'Ouest par la wilaya de Biskra, à l'Est par la frontière tunisienne, au sud par la wilaya de Ouargla.

Les deux wilayas localisées au sud-est algérien constituant le sahara septentrional qui se présente comme une zone de transition entre les steppes méditerranéennes nord africaines et le Sahara central. Ces régions sont caractérisées par un climat contrasté avec

une saison chaude et sèche ainsi que des amplitudes thermiques importantes, la pluviométrie irrégulière [166]

Le variété de *Ghars* utilisé de notre étude provenant d'une usine de pâtes à dattes du sud Algérien de la localité d'El-Oued exactement de Djamaa, et d'usine de pâtes à dattes de la ville de Biskra ainsi l'autre variété *Mech degla* résultant a partir usine de pâtes à dattes du sud Algérien de la localité d'Oumache(Biskra).



FIGURE 3.1: Le variété Ghars

Variété Ghars :forme variable,très molle,jaune-brun foncé,longueur = 4cm,diamètre = 1,8 cm .



FIGURE 3.2: Le variété Mech Degla

Variété Mech Degla : sèche, sub cylindrique, jaune orangé, longueur =3,5 cm, diamètre =1,8 cm.

3.3.1.2 Pré-traitement des noyaux de dattes

Après séparation des noyaux de dattes de la pulpe, nous avons lavés les noyaux abondamment à l'eau distillée pour éliminer toutes les matières puis séchés à l'étuve (figureA.1) à $105^{\circ}C$ pendant 24 heures.

Ensuite, on broyés et tamisés les noyaux de dattes pour obtenu la fraction comprise entre 0,5 et 4 mm à l'aide de Broyeur *Retsch SM 100 Comfort* (figureA.2) et tamis *AF-NOR* (figureA.3), Le broyât est retenu et conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement.

3.3.1.3 L'activation chimique

Nous avons utilisées l'acide phosphorique concentré (85 %) comme agent activant, on imprégné une masse déterminé de broyât de noyaux des dattes (masse de broyât = masse

d'acide) dans une mélange de rapport volumique eau-acide de 1/1 selon le protocole de *Hazourli* [110].

Le mélange réactionnel est maintenu à $100^{\circ}C$ pendant un temps de contact de 1 heure. Le début du temps de contact est fixé à partir de l'instant où la température atteint $100^{\circ}C$. Une fois activé, nous avons récupérés le broyât de noyaux de dattes de différent type pour être séchés à l'étuve à $105^{\circ}C$ pendant 24 heures, puis conservés à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement jusqu'aux essais de carbonisation.

3.3.1.4 La carbonisation

La carbonisation est réalisée dans l'enceinte d'un four électrique (*select-horn*) pré-chauffé à $600^{\circ}C$, le charbon obtenu est mis dans des capsules en porcelaine fermées. Cette température est maintenue pendant une durée de 3 heures pour obtenir un résidu sec exempt de résines ou autres composés non carboné.

3.3.1.5 La neutralisation de charbon actif

Les résidus éventuels de carbonisation sont éliminés par un lavage abondant à l'acide chlorhydrique (5%) et à l'eau distillée sous reflux jusqu'à neutralisation de l'eau de rinçage par vérification régulière du pH , ce protocole a permis de nettoyer la microporosité d'un charbon actif à base de noix de coco. Avant d'entreprendre les essais d'adsorption, le charbon ainsi traité est séché à l'étuve à $105^{\circ}C$ pendant au moins 8 heures.



FIGURE 3.3: Les étapes de préparation de charbon actif à partir des noyaux de dattes.

3.3.2 Caractérisation de charbon actif

3.3.2.1 Le PH

Le pH du charbon actif a été déterminée par immersion de l'échantillon 1 g en 100 ml d'eau distillée et en agitant pendant 1 h ainsi est effectué la mesure par une PH-mètre(A.8) selon Egwaikhide et al [167].

3.3.2.2 La teneur d'humidité

Quand les charbons actifs préparés sont en contact permanent avec l'air ou lors leurs stockages, les solides se chargent par une certaine humidité due à la diffusion des molécules d'eau dans la structure et sur la surface du solide. L'évaluation du taux d'humidité peut être indicative sur l'hydrophile de ce solide. On met 5 g de charbon actif dans un creuset pèse P_1 , puis on met l'échantillon dans une étuve à $105^{\circ}C$ pendant une heure. Ensuite, on le laisse refroidir dans un dessiccateur pendant 30 minutes. Après on le re-pese P_2 , la relation ci-dessous permet d'obtenir le taux d'humidité H (%) relatif pour les

différents charbons actifs préparés [168].

$$H(\%) = (P_1 - P_2) * 100/P_1 \quad (3.1)$$

3.3.2.3 La teneur 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 [125]. 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 :

$$C(\%) = (P_3 - P_1) * 100/P_2 \quad (3.2)$$

Où :

P_1 : la masse initiale du charbon actif utilisée en (g).

P_2 : la masse du creuset avant carbonisation en (g).

P_3 : la masse du creuset rempli après carbonisation en (g) [125].

3.3.2.4 La densité apparente

La densité apparente est l'ensemble des fractions solides et pores. Elle est déterminée par la méthode de l'éprouvette graduée. On pèse une éprouvette vide. Puis on la remplit avec le solide jusqu' à 100 ml. Ensuite nous avons repesée. La relation suivante permet la détermination de la densité apparente D (%) [169] :

$$D(\%) = (P_1 - P_0)/100 \quad (3.3)$$

P_1 : le poids de l'éprouvette remplie (g). P_0 : le poids de l'éprouvette vide (g).

3.3.2.5 Analyse chimique élémentaire

Nous avons mis en évidence plus particulièrement l'analyse élémentaire qui est réalisée par la spectroscopie rayons X à photoémission (XPS :X-Ray Photoelectron spectroscopy). Cette analyse permet de déterminer la composition en pourcentage de l'échantillon en éléments : carbone, oxygène, azote, phosphore.

3.3.2.6 Méthode de Boehm

Les titrages de *Boehm* quantifient les groupes de surface acides oxygénés et basiques sur les charbons actifs [137]. Dans cette étude, des groupes fonctionnels de surface carboxyliques ($R - COOH$), lactone ($R - OCO$), phénol ($Ar - OH$), carbonyles ou quinone ($RR'C = O$) et les groupes basiques ont été déterminés. Les réactifs basiques ont été utilisés sont :

- Hydroxyde de sodium ($NaOH$).
- Carbonate de sodium (Na_2CO_3).
- Bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$).

0.5 g de chaque échantillon de charbon actif préparé est agité avec 50 ml d'une solution aqueuse 0.1N de réactif ($NaOH$, Na_2CO_3 ou $NaHCO_3$, HCl).

Les mélanges ont été agités pendant 48 heures à une vitesse constante : 200 t/min à la température ambiante. Ensuite, les suspensions ont été filtrées sur des filtres à membrane à 0.45 μm . Pour déterminer la teneur en groupes oxygénés acide et groupes basique, des titrages en retour du filtrat (20 ml) ont été réalisés avec HCl et $NaOH$ (0.1 mol.L⁻¹) respectivement.

3.3.2.7 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste

en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui en réponse réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Les morphologies des échantillons des charbons actifs ont été réalisées à l'Ecole Militaire Polytechnique *EMP, BorjBahriAlger* à l'aide d'un microscope électronique à balayage (*Quanta 600W environmental ESEM*) (figure A.4).

3.3.2.8 Isotherme d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K (méthode de BET)

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface des charbons actifs avec pour objectif de mesurer la surface spécifique. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique pour la détermination de l'aire massique est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Le phénomène d'adsorption est réalisé grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de *Van der Waals*) à la surface du solide , ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser, elles se manifestent toujours à des températures basses, quelle que soit la nature chimique des corps en présence.

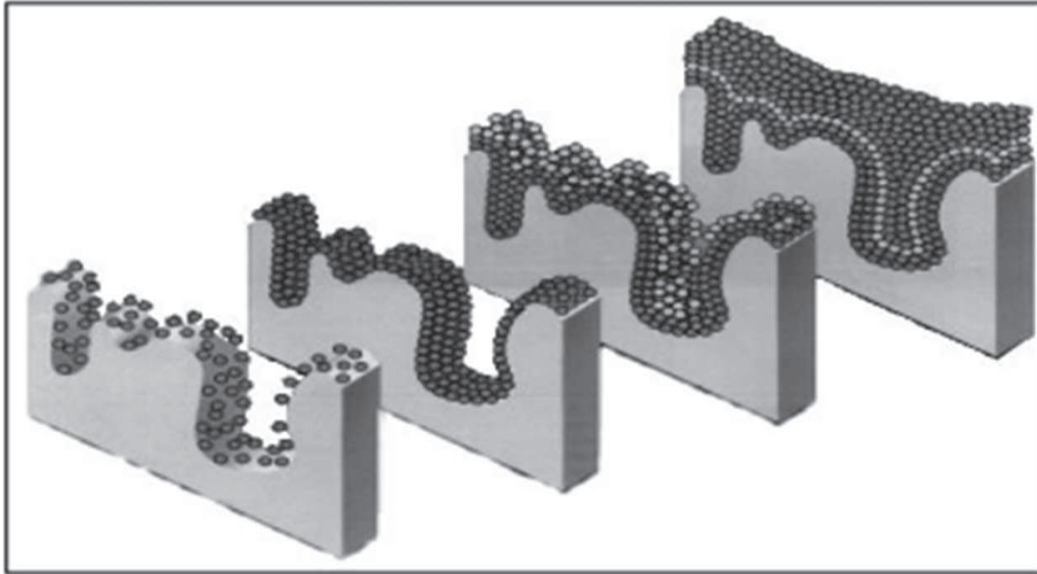


FIGURE 3.4: Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide.

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote sont obtenues en utilisant l'analyseur de surface *Quantachrome Nova 3200* (figure A.5) afin de déterminer les propriétés adsorbantes telles que les surfaces spécifiques ainsi que les volumes poreux des adsorbants.

Quantachrome Nova 3200 est composé de deux compartiments :

- Compartiment de dégazage.
- Compartiment d'analyse (adsorption et désorption de l'azote).

L'étape de dégazage est réalisée pour but d'éliminer toute particule adsorbée dans les pores de l'adsorbant.

L'étape d'analyse est effectuée sur l'échantillon contenu dans le même tube ayant servi au dégazage.

Une programmation du nombre des points en adsorption et en désorption est effectuée via le logiciel pilotant l'analyseur de surface.

Le volume microporeux V_{micro} et la surface microporeuse S_{micro} ont été déterminés par la méthode t (t-plot) [50]. La surface externe S_{ext} (c'est à-dire la surface couverte par le volume mésoporeux et macroporeux) a été calculée par la différence entre l'aire de

la surface BET et celle de la surface microporeuse calculée à partir du *t-plot* [170]. Le volume total des pores V_T a été estimé comme étant le volume d'adsorbat (N_2) liquide adsorbé à une pression relative de $P/P_0 = 0.99$. La distribution de taille de pore et le volume de pore V_P ont obtenues en appliquant la théorie fonctionnelle de densité (DFT) [171] ainsi que le diamètre moyen de des pore es calculé par la relation suivante [172] :

$$D_{moy} = \frac{4.V_p}{S_{BET}} \quad (3.4)$$

3.4 Traitement des eaux usées par les charbons actifs préparés

Le suivi du traitement des eaux usées a été réalisé dans les laboratoires des établissements suivants : Université Kasdi Merbah Ouargla, station d'épuration les eaux usées de Said Otba (Ouargla).

3.4.1 Prélèvement des eaux usées

Le prélèvement des échantillons est réalisé à l'aide d'un échantillonneur automatique des eaux usées. les échantillons sont prélevés à l'entrée de la station après le dégrillage et le dessablage. Les flacons d'eaux usées sont fermés et transportés au laboratoire à la température de $4^{\circ}C$ dans une glacière (la figure A.7). Les prélèvements et la conservation des échantillons sont effectuées selon les indications de Rodier [1].

3.4.2 Analyse des échantillons eaux usées

Les tests en cuve Lange sont d'une grande simplicité d'utilisation et très pratiques : il suffit d'insérer la cuve dans le photomètre et de lire le résultat de l'analyse.

Le suivi de differents paramètres est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible Hach DR 2800 (la figure A.6).

3.4.2.1 La demande chimique en oxygène DCO

La DCO est la concentration, de dioxygène O_2 , équivalente à la quantité de dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant dans les conditions définies. Les substances oxydables réagissent avec le bichromate de potassium sulfurique, en présence de sulfate d'argent, les test en cuve LANGE de deux différente gamme LCK 114 (15-150 mg/l) et LCK 314 (150-1000mg/l) contiennent de l'acide sulfurique, du dichromate de potassium, du sulfate d'argent et du chlorure de mercure (II). le chlorure est masqué avec du sulfate de mercure. La diminution de la coloration jaune du Cr^{+6} est mesurée par a spectrophotomètre. On ajoute 2 ml de l'échantillon des eaux usées après filtration sur un filtre $0.45 \mu m$ (soit avant ou après traitement par le charbon actif), on agiter et on placer les tubes dans un thermostat LT 200. Après le chauffage de l'échantillon jusqu'à $148^\circ C$ pendant 2 heures, on le refroidit à l'air libre pendant 15 minutes afin et faire la lecture dans la spectrophotométre DR2800 [173].

3.4.2.2 La DBO_5

La DBO_5 est mesurée par L'incubation d'une volume déterminé d' eaux usée auquel on additionne deux capsules d'hydroxyde de sodium (pour absorber le CO_2 dégagé par les microorganismes) et quelques gouttes de l'inhibiteur de nitrification dans l'obscurité à $20^\circ C$ dans une armoire thermostatique pendant cinq jours (figure A.7), il se produit une dépression proportionnelle à la quantité d'oxygène consommée. Cette différence de pression est convertie en DBO_5 (mg/l) une fois multipliée par le facteur de dilution [1].

3.4.2.3 L'ammonium

On ajoute $0.2ml$ de l'échantillon des eaux usées au test en cuve LCK 303 de la gamme $2-47 mg/L$ de $N-NH_4$, on agite et on refroidit à l'air libre pendant 15 minutes avant la lecture sur le spectrophotométre DR 2800. En présence de sodium nitroprussique agissant

comme catalyseur et à une valeur du pH d'environ 12.6, les ions ammonium réagissent avec les ions hypochloreux et salicyliques et donnent une coloration bleue indophénol [173, 174].

3.4.2.4 Les nitrates

La teneur en nitrate est mesurée à l'aide d'un test en cuve LANGE LCK 339 de gamme 5 –35 mg/L : dans une solution d'acide sulfurique et phosphorique, les ions nitrates réagissent avec le 2.6-diméthylphénol pour donner du 4-nitro-2.6-diméthylphénol [173, 174].

3.4.2.5 Les nitrites

La détermination de la teneur de nitrite est mesuré par test en cuve LANGE LCK 341 de gamme(0.015-0.6 mg/l de $N - NO_2$) et DR 2800 : le principe est basée sur la réaction de nitrites avec des amines aromatiques dans une solution acide pour former les sels diazonium. Ceux-ci se combinent avec des composés aromatiques qui contiennent un groupe amino ou un groupe hydroxyle pour former un azoïque de couleur intense [173, 174].

3.4.2.6 Les phosphores

La teneur en phosphore total dans les échantillons est mesurée à l'aide d'un test en cuve LANGE LCK 350 de gamme 2–20 mg/L , avec un spectrophotomètre DR 2800 et un thermostat LT 200 : les ions phosphate réagissent en solution acide avec les ions molybdate et antimoine pour donner un complexe de phosphore molybdate d'antimoine. Celui-ci est réduit par l'acide ascorbique en bleu de phosphoremolybdène [174, 175].

3.4.2.7 Le PH

Le pH est mesuré par le PH- mètre (figure A.8), On ajuste les valeurs du pH par le hydroxyde de sodium NaOH (0.1 N) et l'acide nitrique HNO_3 (0.1 N).

3.4.3 Essai d'adsorption de la demande chimique en oxygène par les charbons actifs préparés

Cette étude fondamentale consiste à l'estimation de l'effet des paramètres d'adsorption sur élimination des polluants organiques (DCO) par les différents charbons actifs préparés à partir des noyaux des dattes locales. Pour obtenir les conditions optimales de la cinétique d'adsorption, on ajoute une masse déterminée de charbon m (g) au volume V égale 100 ml d'eaux usées urbaines caractérisée à ($t = 0$). Les paramètres étudiés dans ce cas sont : le temps de contact, la doses d'adsorbant, le pH, la vitesse d'agitation, la température. Les conditions opératoires sont résumés dans le tableau 3.1 :

TABLE 3.1: Les différents paramètres vérifiés dans les essais d'adsorptions.

	Masse (g)	PH	Temps de contat (min)	Vitesse d'agitation (tr/min)	Température (°C)
Masse	0.1-1.2	7.32	240	200	Ambiante
Ph	Optimal	2-12	240	200	Ambiante
Temps	Optimal	Optimal	5-250	200	Ambiante
Vitesse	Optimal	Optimal	Optimal	50-1100	Ambiante

La quantité et le rendement d'adsorption de la demande chimique en oxygène DCO par les charbons actifs ont été calculé par les équations suivantes :

$$Q_t(mg/g) = (C_0 - C_e).V/m \quad (3.5)$$

$$R(\%) = (C_0 - C_e) * 100/C_0 \quad (3.6)$$

Ou :

C_0 : la concentration initial de la DCO a $t = 0$.

C_e : La concentration de la DCO a temps d'équilibre.

V : volume des eaux usées urbain à traité.

m : la masse de charbon actif utilisé (g).

3.5 Conclusion

L'objectif de cette partie est la valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif préparé à base de déchets végétaux ' noyaux de dattes ' du sud Algérien et l'élimination des polluant organique comme la demande chimique en oxygène DCO de usées de la région de Sidi Khouiled de wilaya de Ouargla par ces charbons actifs préparés . Dans ce chapitre on décrit tous les matériels et les technique intéressé pour réaliser ce but.

Résultats et discussion

Sommaire

4.1 Introduction	75
4.2 Caractérisations des charbons actifs préparés	76
4.3 Adsorption des polluants organiques par les charbons actifs préparés	96
4.4 Modélisation les isothermes d'adsorption	104
4.5 Modélisation la cinétique d'adsorption	113
4.6 Conclusion	120

4.1 Introduction

Ce chapitre est présenté par les trois parties : la première est consacrée à la caractérisation physico-chimique et des porosités texturales des six charbons actifs préparés à partir des différentes variétés des noyaux des dattes locales. La partie suivante concerne l'adsorption (cinétique et capacité) des polluants organiques DCO des eaux usées urbaines de la région de Sidi Khouiled de wilaya de Ouargla et dans la dernière partie, nous présentons la modélisation des résultats d'adsorption pour obtenir à un modèle qui convient le

mieux (Langmuir, Freundlich ...) et les paramètres optimaux de la cinétique d'adsorption (pseudo premier ordre, pseudo second ordre...).

4.2 Caractérisations des charbons actifs préparés

Les charbons actifs sont des produits carbonés, non dangereux traités ayant une structure poreuse et une grande surface interne ; ces matériaux peuvent adsorbé une grande variété de substances organiques et inorganiques.

Les charbons actifs préparés à partir les noyaux de dattes par activation chimique par l'acide phosphorique après tamisage entre 0.5 et 2mm sont :

CGB1, CGB2 : de la variété Ghars de la région de Biskra de diamètre 0.5 et 2 mm respectivement.

CMB1, CMB2 : de la variété Mech Degla de la région de Biskra de diamètre 0.5 et 2 mm respectivement.

CGE1, CGE2 : de la variété Ghars de la région El-Oued de diamètre 0.5 et 2 mm respectivement.

4.2.1 Les caractéristiques physico- chimiques

4.2.1.1 Le PH

Les pH des différents charbons actifs préparés sont rassemblés dans le tableau 4.1, les valeurs sont comprises entre 5 et 7 . Des quantités résiduelles de l'acide phosphorique après le lavage seraient à l'origine de ces valeurs de pH .

4.2.1.2 Le taux d'humidité H (%)

Les taux d'humidité H(%) des différents charbons actifs préparés par l'activation chimique par l'acide phosphorique sont présentés dans le tableau 4.1.

4.2.1.3 *Le teneur de cendre C (%)*

Les teneurs de cendre C (%) des charbons actifs sont rassemblés dans le tableau 4.1.

4.2.1.4 *La densité apparente D (%)*

Les densités des charbons actifs ont été mesurées par la méthode décrite dans le chapitre précédent, les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.1.

TABLE 4.1: Caractérisations physicochimiques des charbons actifs

	PH	H (%)	C (%)	D (%)
CGB1	6.2	5.89	0.96	0.29
CGB2	5.9	6.49	0.27	0.36
CGE1	6.7	7.39	0.37	0.26
CGE2	5.8	7.12	1.85	0.38
CMB1	5.6	6.69	0.81	0.23
CMB2	6.3	7.32	1.32	0.37

Pour les différents charbons, les valeurs minimales et maximales des caractéristiques physico-chimiques sont :

- Le PH entre 5.6 et 6.7.
- Le taux d'humidité 5.89 % et 7.39 %.
- Le taux de cendres entre 0.27 % et 1.85 % .
- La densité entre 0.23 % et 0.38 %.

4.2.1.5 *Analyse chimique élémentaire*

Les résultats d'analyse des charbons actifs étudiés en XPS ont été présentées dans le tableau suivantes, ont permis de déterminer la composition chimique de surface, exprimée en pourcentages atomiques :

TABLE 4.2: Analyse élémentaire par XPS

	C %	O %	N %	P %
CGB	86.33	8.51	1.81	2.24
CMB	84.80	12.40	1.43	1.48
CGE	84.18	13.02	0.19	2.21

On peut remarquer à partir du Tableau 4.2 que l'essentiel de la matière carbonisée ou activée c'est du carbone. Le pourcentage élevé de cet élément (supérieur à 80%) Ceci traduit une bonne structure pyrolyse des charbons actifs préparés.

La présence d'un faible pourcentage d'élément phosphore (inférieur à 2.5%) ne peut pas être expliquée par le résidu de lavage de H_3PO_4 mais est due aux atomes de phosphore liés à la surface de l'oxygène, ou aux atomes de carbone en raison de la réaction de l'acide phosphorique avec ces éléments durant l'activation.

4.2.1.6 *Fonction de surface*

Le dosage des fonctions acides à la surface des charbons actifs obtenus par activation chimique est effectué selon le protocole établi par *Boehm* décrit au chapitre 2, les résultats de dosage sont présentés dans le tableau 4.13. Le charbon actif préparé à partir de la variété Mech Degla de la région Biskra est la plus riche en groupes carboxylique (figure 4.1).

À partir de la surface spécifique on peut déterminer le nombre de site/g (en partant du nombre d'équivalents en gramme des charbons actifs que l'on multiplie par le nombre d'Avogadro N), et on obtient *le nombre de sites par nm^2* (figure 4.2)

TABLE 4.3: Résultats du dosage selon la méthode de Boehm des fonctions acides et basiques

Groupes fonctionnels	CGE	CGB	CMB
Groupes carboxyliques ($meq.g^{-1}$)	1.9	1.4	2.55
Groupes lactones ($meq.g^{-1}$)	0.6	0.3	0.05
Groupes phénoliques ($meq.g^{-1}$)	0.125	0.45	0.2
Groupes acidiqes,totaux ($meq.g^{-1}$)	2.625	2.15	2.8
Groupes basiques totaux ($meq.g^{-1}$)	1	0.5	0.25

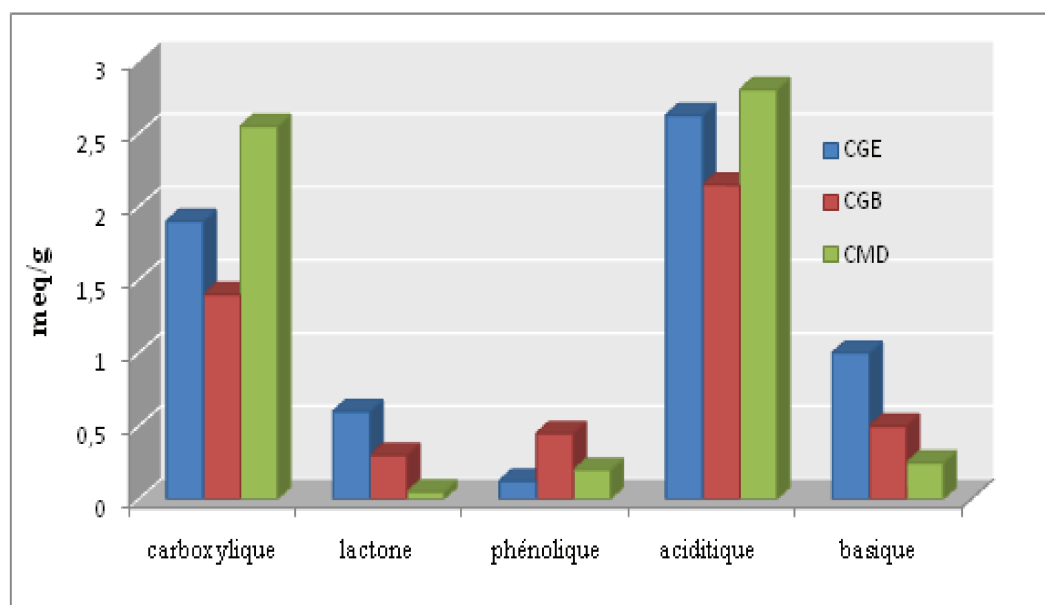


FIGURE 4.1: Résultats du dosage selon la méthode de Boehm des fonctions acides et basiques.

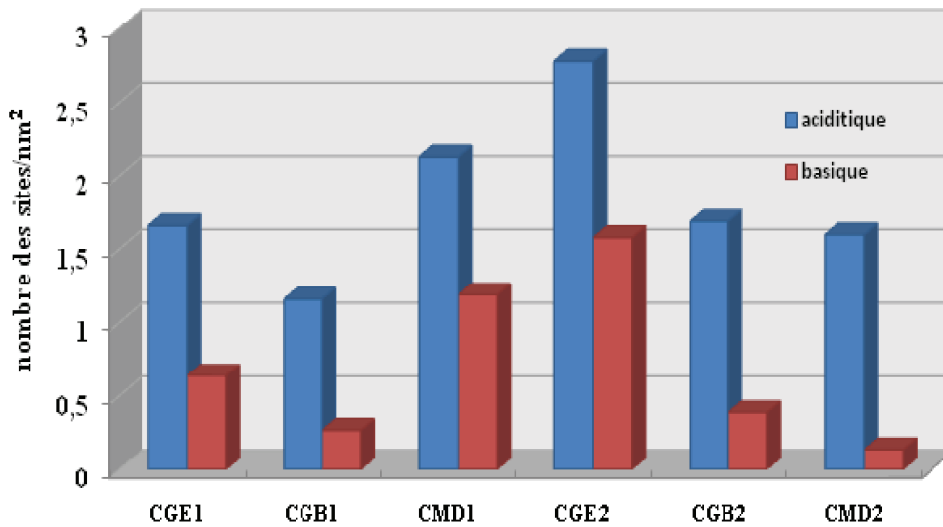


FIGURE 4.2: Histogramme présentant le nombre des sites des fonctions acido-basiques pour chaque charbon actif préparé.

Les principaux groupes fonctionnels de surface des charbons actifs préparés suite à l'imprégnation dans l'acide phosphorique H_3PO_4 sont présumés être des phénols, des acides carboxyliques (ou anhydrides d'acides carboxyliques) et des groupes carbonyle qui sont des groupes fonctionnels acides typiques [154, 176]. Ces groupes fonctionnels acides de surface sont favorable pour l'élimination de la DCO [154].

4.2.2 Caractérisation de la texture de charbon actif

La texture de charbon actif est définie par sa surface spécifique, son volume poreux, la forme de ses pores ainsi que la distribution de la taille des diamètres poreux. L'approche utilisée pour caractériser la texture poreuse des matériaux repose sur l'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption. Cependant pour plus de détails sur la morphologie des particules, il est nécessaire de compléter l'analyse par microscopie électronique à balayage *MEB*.

4.2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images de microscopie électronique à balayage de la surface externe des charbons actifs préparés (CGB1 , CGB2 , CMB1 , CMB2 , CGE1 , CGE2) sont présentées sur les figures (la figure 4.3 jusqu'à la figure 4.8) suivantes :

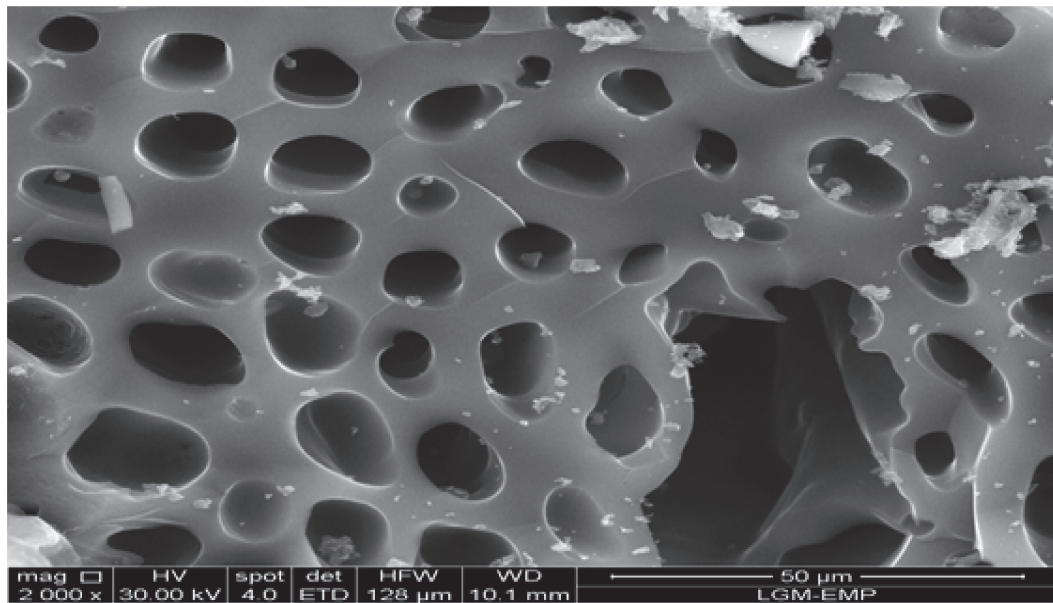


FIGURE 4.3: Image de MEB du charbon actif CMB1.

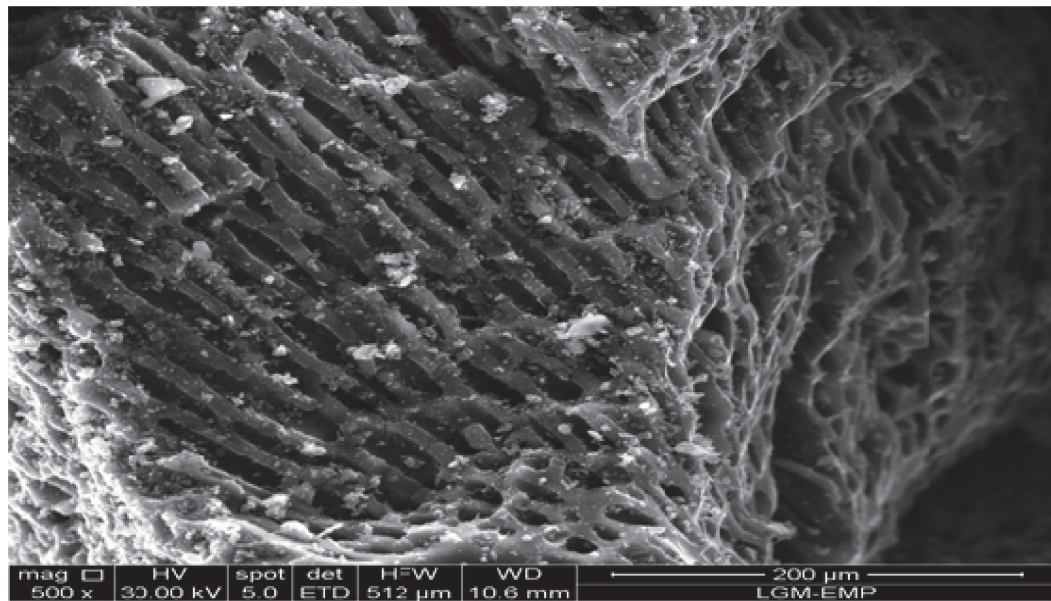


FIGURE 4.4: Image de MEB du charbon actif CMB2.

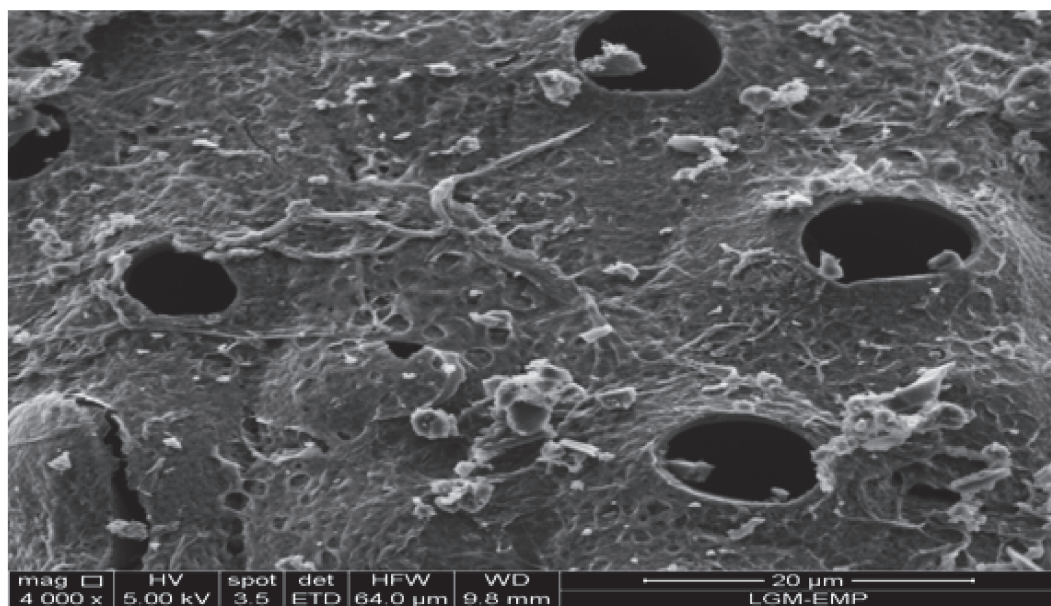


FIGURE 4.5: Image de MEB du charbon actif CGB1.

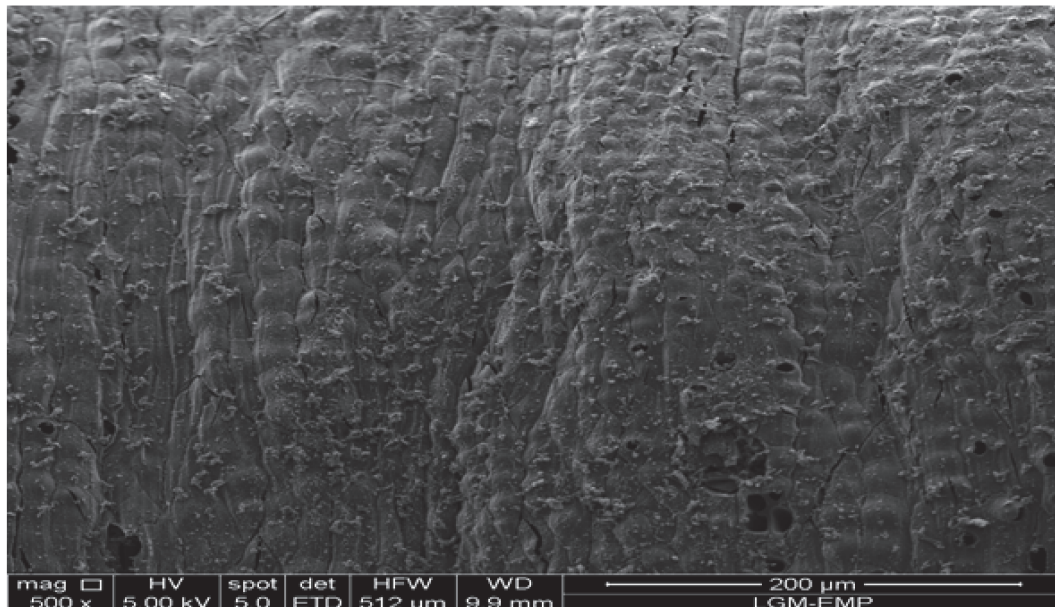


FIGURE 4.6: Image de MEB du charbon actif CGB2.

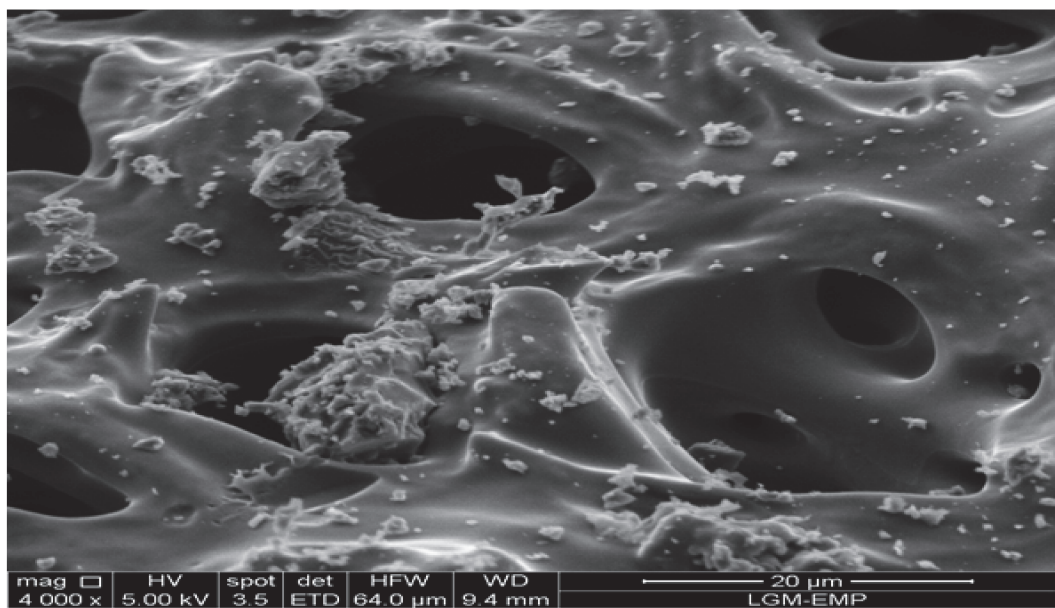


FIGURE 4.7: Image de MEB du charbon actif CGE1.

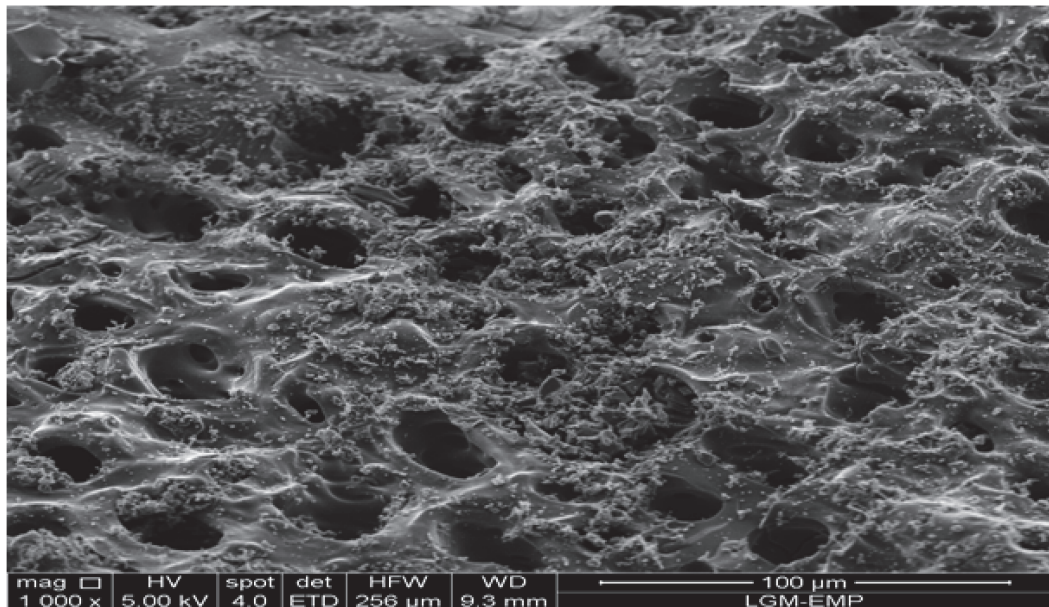


FIGURE 4.8: Image de MEB du charbon actif CGE2.

Pour tous les charbons actifs nous avons observés les pores clairement avec un grossissement plus élevé montre la continuité des cavités au sein des pores à différentes échelles. En revanche, l'image de MEB de CMB1 (figure 4.3, échelle $50 \mu m$) montre les pores relativement plus homogènes en forme de fente large avec un petit nombre des pores de diamètre grande (mésopore) .

La morphologie des charbons CMB2 (figure 4.4, échelle $200 \mu m$) montre un différent type des pores qui se caractérisent en tant que fissures capillaire et quelques grains de différentes tailles dans de grands trous qui sont trouvent ainsi dans la surface de charbon CGE1 (figure 4.7, échelle $20 \mu m$) et CGE2 (figure 4.8, échelle $100 \mu m$), ces derniers possèdent des pores homogènes en forme de fente large.

L'image de chaque charbon CGB1 (figure 4.5, échelle $20 \mu m$) et CGB2 (figure 4.6, échelle $200 \mu m$) est apparaît un petit nombre des pores en forme de fente avec une surface lisse présent une porosité moindre que les autres charbons.

4.2.2.2 La texture poreuse observée par adsorption/désorption de N_2 à 77K

L'isotherme d'adsorption obtenue permet d'accéder à la surface spécifique de l'échantillon déterminée selon la méthode BET qui est décrite dans le chapitre 2 (section 2.3.4.1). Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote N_2 à 77K obtenues sur les charbons actifs sont représentées sur les deux figures (la figure 4.9 et la figure 4.10) suivantes :

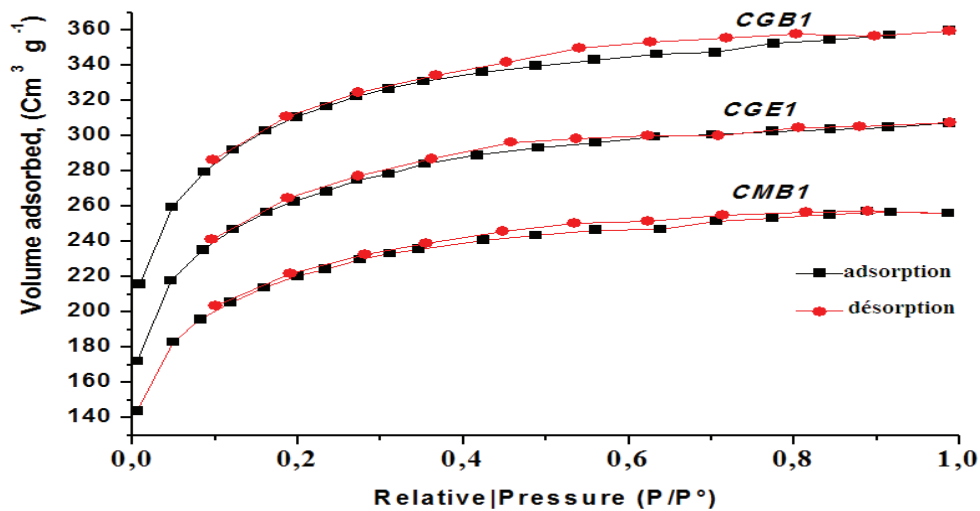


FIGURE 4.9: Isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K sur les charbons actifs CGB1 , CGE1 , CMB1 .

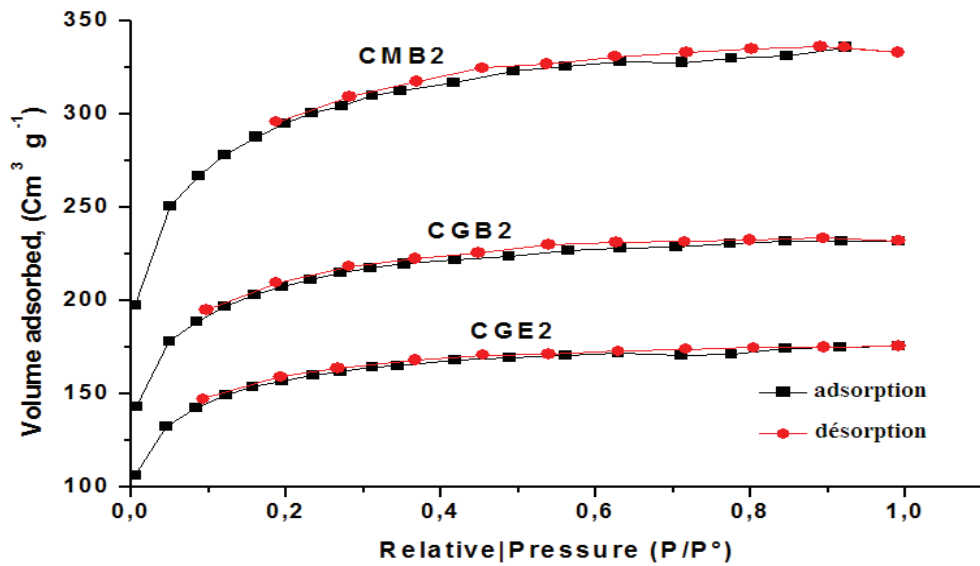


FIGURE 4.10: Isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K sur les charbons actifs CGB2, CGE2, CMB2.

Toutes les isothermes d'adsorption obtenues sont essentiellement du *type I* selon la classification BDDT [127] donc les charbon actifs (CGB1, CGE1, CMB1 et CGB2, CGE2, CMB2) sont des matériaux microporeux où peuvent se produire un remplissage coopératif dans des micropores plus larges avec la présence des faibles hystérésis (H_4) forme de la courbe de désorption indique la présence de mésoporosité associée à petite contribution de mésopores et l'apparition éventuelle d'un phénomène de condensation capillaire.

La figure 4.11 et la figure 4.12 illustrent les distributions de la taille des pores obtenues par la méthode de DFT confirme que les charbons actifs présentent principalement des pores de diamètres inférieurs à 20 Å et une faible mésoporosité.

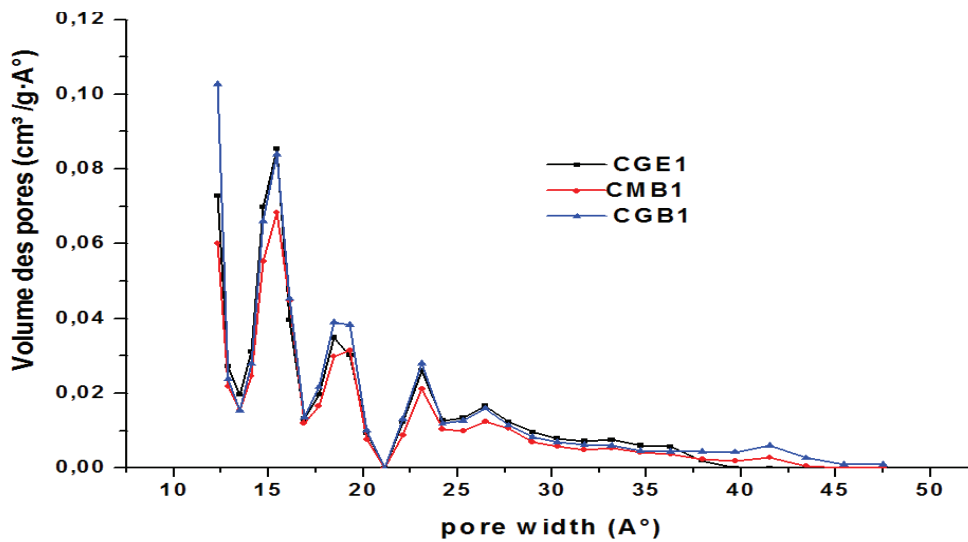


FIGURE 4.11: Distributions de la taille des pores pour les charbons actifs CGB1, CMB1, CGE1

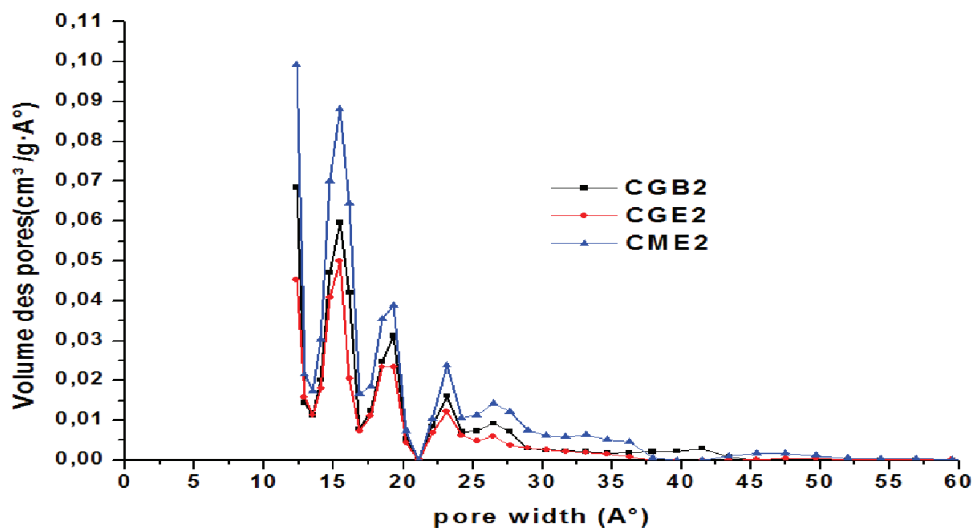


FIGURE 4.12: Distributions de la taille des pores pour les charbons actifs CGB2, CMB2, CGE2

- Détermination des surfaces spécifiques des charbons actifs S_{BET}

Comme nous l'avons expliqué dans l'étude bibliographique au chapitre 2(2.3.4.1), les étapes de calcul des surfaces spécifiques des charbons actifs préparés est sin fait selon la méthode BET, en traçant les courbes d'équation BET (équation 2.1) sous la forme

linéaire $P/V_{ads}(P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 pour obtenir les constantes V_m et C pour chaque charbon actif préparé (la figure 4.13 et la figure 4.14), on obtient les valeurs des surfaces spécifiques qui sont rassemblées dans le tableau 4.4 :

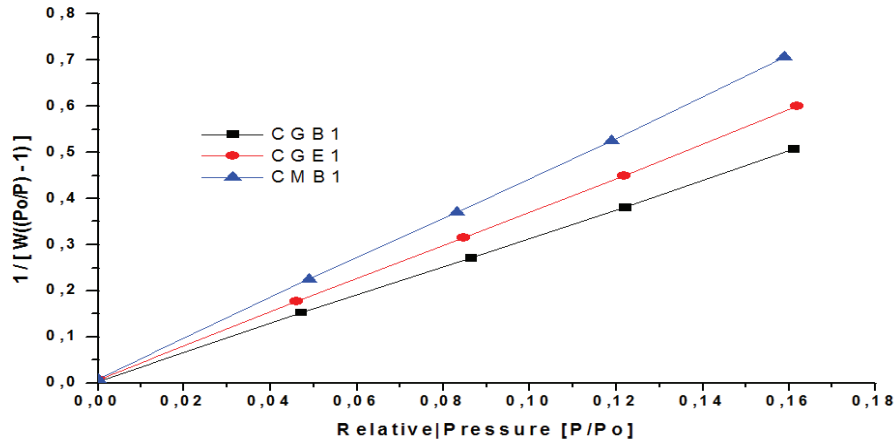


FIGURE 4.13: Forme linéaire de l'équation de BET pour les charbons actifs CGB1, CGE1, CMB1

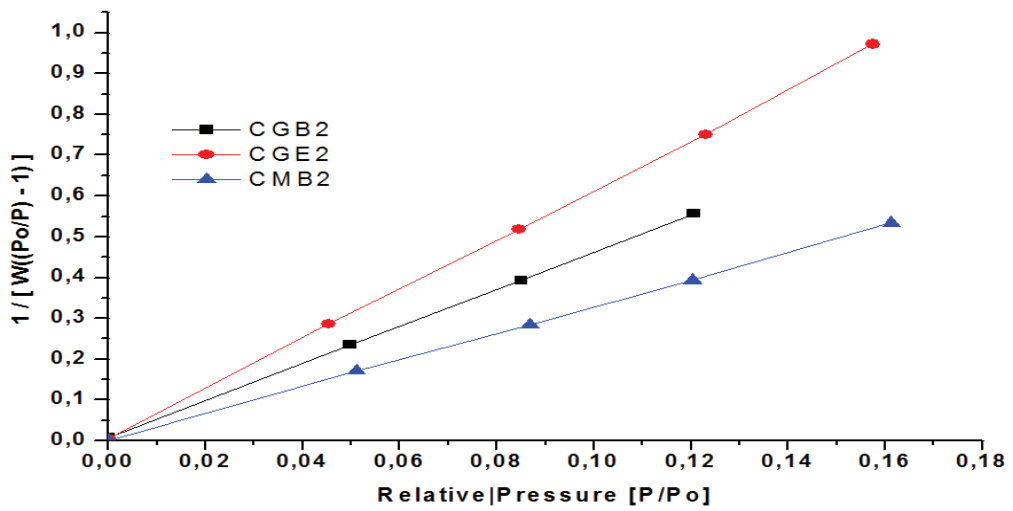


FIGURE 4.14: Forme linéaire de l'équation de BET pour les charbons actifs CGB2, CGE2, CMB2

Les surfaces externes (surface de mésopore) et internes (surface des micropores), ainsi

que le volume des micropores ont été estimés selon la méthode t-plot, le volume poreux total est directement calculé à partir du volume d'azote maintenu à la pression relative la plus élevée 0.99 .

TABLE 4.4: Caractérisations texturale des charbons actifs préparés par l'activation chimique.

Propriétés	Méthodes	Ghars Biskra		Ghars Eloued		Mech degla	
		CGB1	CGB2	CGE1	CGE2	CMB1	CMB2
S_{BET} (m^2/g)	BET	1118.097	764.483	949.739	569.509	793.524	1059.162
V_T (cm^3/g)	Adsorption du point unique «single point »	0.5564	0.3594	0.4754	0.2718	0.3960	0.5157
V_p (cm^3/g)	DFT	0.502	0.326	0.428	0.245	0.360	0.470
S_{ext} (m^2/g)	t-plot	20.995	5.13	12.394	10.555	26.235	8.744
S_{micro} (m^2/g)		1097.102	759.353	937.345	558.954	767.289	1050.418
V_{micro} (cm^3/g)		0.521	0.351	0.454	0.256	0.363	0.502
S_{micro}/S_{BET} (%)		98.12	99.33	98.69	98.15	96.69	99.17
S_{ext}/S_{BET} (%)		1.88	0.67	1.31	1.85	3.31	0.83
V_{micro}/V_T (%)		93.64	97.66	95.5	94.19	91.66	97.43
D_{moy}	$4V_p/S_{BET}$	1.79	1.71	1.80	1.72	1.81	1.77

Selon le tableau 4.4 les surfaces spécifiques sont comprises entre 569.51 et 1118.1 m^2/g , ces valeurs sont justifiées par l'influence de l'acide phosphorique H_3PO_4 sur le développement de la porosité des charbons puisque la texture du broyat des noyaux dattes avant imprégnation et l'activation chimique est faible selon la littérature [2, 106, 109, 110]

Les charbons CGB1 et CMB2 possèdent les plus grandes surface spécifiques 1118.097

m^2/g , $1059.162 m^2/g$ et des volumes microporeux très importants $0.521 cm^3/g$, $0.502 cm^3/g$ respectivement.

- Pour la distribution des tailles des pores, le pourcentage de microporosité est dans les deux cas supérieur à 98 % et le diamètre moyen $1.71 nm$ et $1.78 nm$.

- Les valeurs de S_{micro}/S_{BET} supérieure à 96 % indiquent la prédominance de volume des micropores, elles sont compatibles aux valeurs calculées de V_{micro}/V_T qui sont supérieures à 91 %.

- Toutes les paramètres de texture des charbons actifs comme la surface spécifique et les volumes de pore et total et microporeux étaient des valeurs très importantes et plus grandes.

Comparativement avec les résultats de la littérature pour d'autres charbons actifs préparés à partir de différents précurseurs et activés soit chimiquement ou physiquement (tableau 4.5), la surface spécifique de charbon actif de la variétés Ghars Biskra CGB1 est parmi les meilleurs résultats .

TABLE 4.5: Comparaisons des résultats optimaux avec la littérature

<i>Matière première</i>	<i>Type d'activation</i>	<i>Paramètres de textures</i>				<i>Référence</i>
		S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_{moy} (nm)	
<i>Noyaux des dattes</i>	Chimique (H_3PO_4)	1118.097	0.556	0.521	1.79	Ce travail (CGB1)
		1000	-	-	-	Hazourli et al [110]
		604	0.34	0.29	2.25	Sekerifa et al [2]
		54.934	0.0155	-	1.1286	Chaouch et al [177]
<i>Noyaux d'olive</i>	Chimique (H_3PO_4)	1194	0.561	0.552	2.072	Bohli et al [99]
		1218	0.6	0.5	2.2	Yakout et al [126]
<i>Tige de Coton</i>	Chimique (H_3PO_4)	1720	0.89	0.71	-	Nahli et al [125]
<i>Pépins de raisin</i>		1139	-	0.49	-	Bahri et al [178]
<i>Noyaux de cerises sèches</i>	Chimique ($ZnCl_2$)	1704	1.566	0.984	2.29	Dilek et al [91]
<i>Coquille de noix de coco</i>	Physique (1000 °C)	1920	1.26	0.931	2.616	Li et al [83]

- *Détermination du volume microporeux par la méthode de Dubinin-Radushkevich (DR)*

La détermination de volume microporeux et d'énergie caractérisé le type d'adsorption ainsi que la largeur réaliser par l'application de l'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) a été décrite dans le chapitre 2 (equation 2.7). Pour chaque charbon actif préparé nous avons tracé $\ln V_{ads}$ en fonction de $([\ln(P_0/P)]^2)$, et trouvé les courbes suivantes :

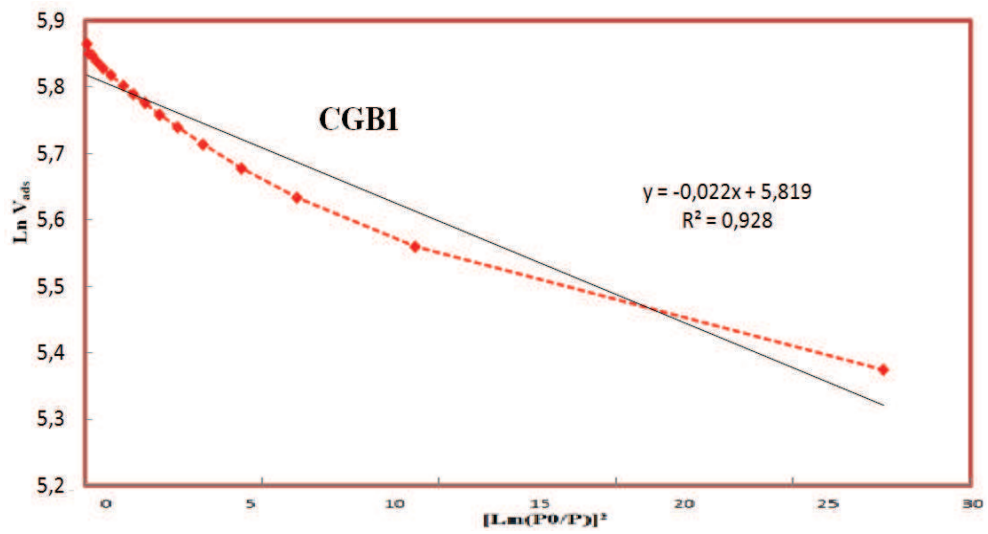


FIGURE 4.15: DR-plot de charbon actif CGB1.

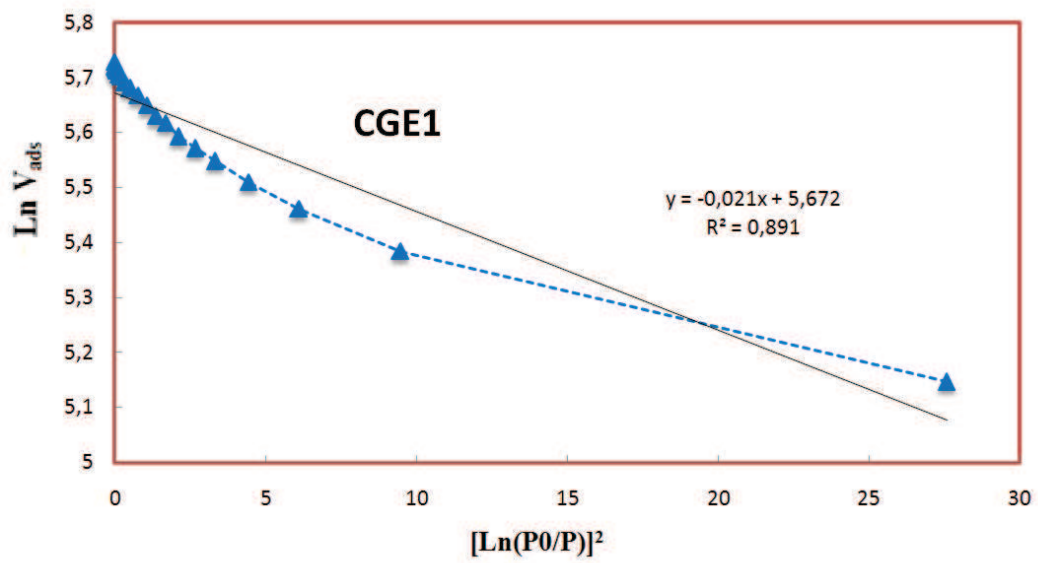


FIGURE 4.16: DR-plot de charbon actif CGE1.

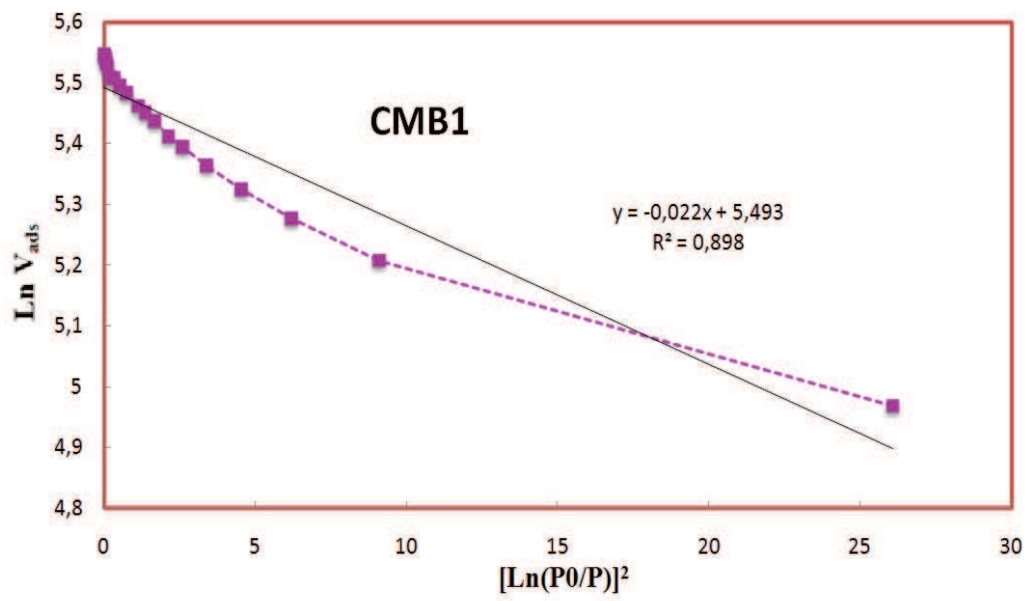


FIGURE 4.17: DR-plot de charbon actif CGE1.

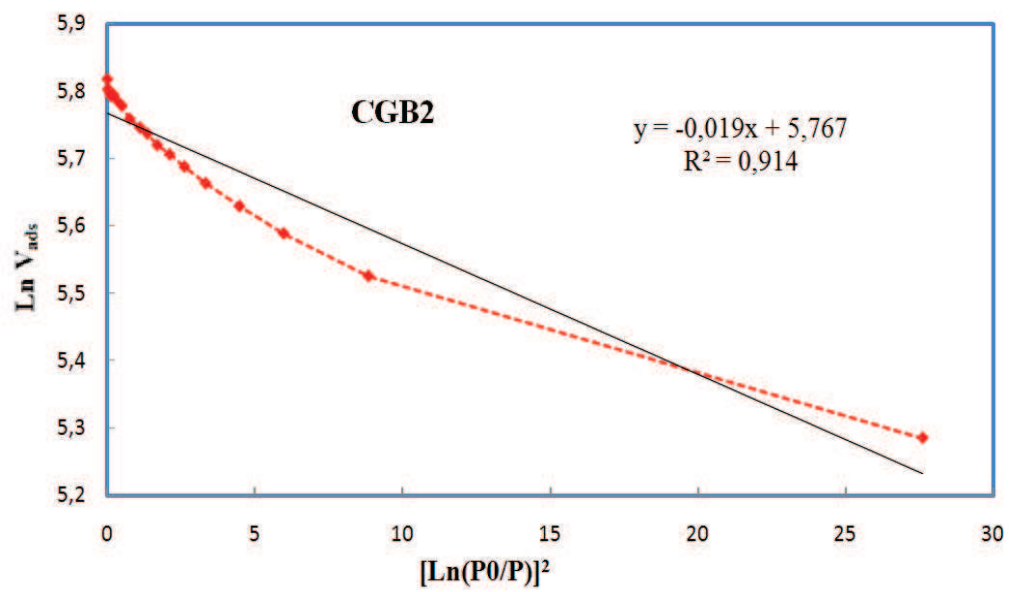


FIGURE 4.18: DR-plot de charbon actif CGB2.

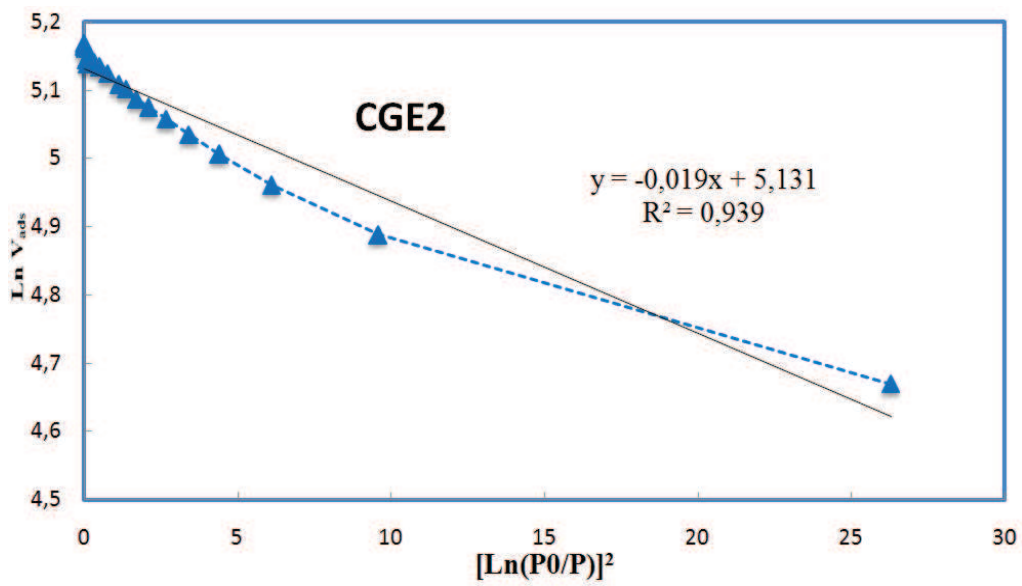


FIGURE 4.19: DR-plot de charbon actif CGE2.

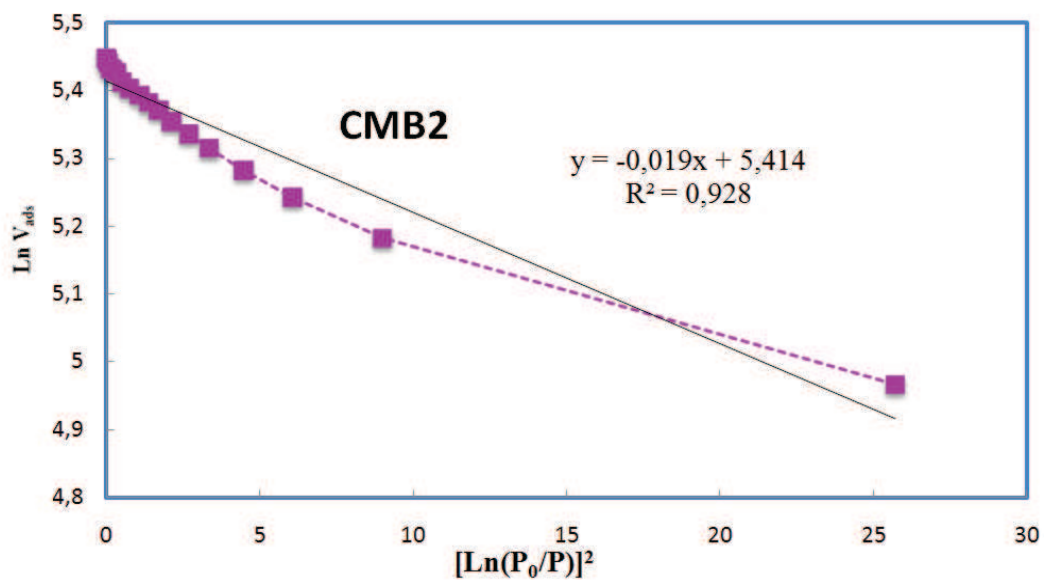


FIGURE 4.20: DR-plot de charbon actif CMB2.

TABLE 4.6: Paramètres texturaux selon le modèle de Dubinin-Radushkevich (DR) calculés à partir des isothermes d'adsorption de N_2 à $77, 3K$ pour les charbons activés.

	$Ln V_0$	V_0 (cm^3/g)	V_{DR} (cm^3/g)	E_0 (J/mol)	E_{DR} (J/mol)	L (nm)
CGB1	5.819	336.64	0.43	12983.3	4284.48	1.8485
CGE1	5.767	290.62	0.37	12983.3	4284.48	1.8485
CMB1	5.493	242.99	0.31	12983.3	4284.48	1.8485
CGB2	5.414	224.53	0.29	12983.3	4284.5	1.8485
CGE1	5.672	290.62	0.37	12983.3	4284.5	1.8485
CMB1	5.131	242.99	0.31	12983.3	4284.5	1.8485

D'après les figures et le tableau, nous remarquons que le volume microporeux est compris entre 0.29 et $0.43 \text{ cm}^3/g$ pour CGB2 et CGB1 respectivement.

On constate que les énergies caractéristiques (E_0 (kJ/mol)) de tous les échantillons sont du même ordre de grandeur 4.29 kJ/mol , montrant ainsi des similitudes de porosités et l'adsorption de type physique.

Le volume microporeux déterminé par modèle de Dubinin-Radushkevich (DR) est inférieur au volume microporeux déterminé par adsorption de l'azote N_2 (t-plot); ces résultats concordent avec le travail de *C. Scherdel et al* [179] qui ont été tracées V_{micro} (t-plot) en fonction de V_{DR} .

4.3 Adsorption des polluants organiques par les charbons actifs préparés

4.3.1 Qualité des eaux urbaines à traiter

Les eaux usées de la commune de Sidi Khouiled sont essentiellement de type domestique, la ville n'étant le siège que d'une modeste activité industrielle. La composition des eaux usées de région sidi Sidi-khouiled est présentée dans le tableau 4.7 :

TABLE 4.7: Compositions des eaux usées urbaine de la commune de Sidi-khouiled (ONA Ouargla).

Composition (mg/l)	Valeurs (2015)
DCO	250-520
DBO_5	60-200
MES	140-300
NO_3^-	0.09-2
NH_4^+	35-60
NO_2^-	0.1-0.3
PO_4^-	3-5

L'adsorption des polluants organiques est évaluée à travers la Demande Chimique en Oxygène (DCO).

Les valeurs de la demande chimique en oxygène DCO sont supérieures à 200 mg/l des eaux usées urbaine de la région de Sidi Khouiled (wilaya Ouargla) ;ce critère de pollution montrent la pollution des eaux est moyenne.

Nous avons étudiés l'influence de la masse d'adsorbant , le pH , le temps de contact, la vitesse d'agitation.

4.3.2 Influence de la masse de l'adsorbant

Afin d'étudier l'influence de la masse des charbons sur l'adsorption de la DCO, on utilise différentes masses de différents charbons actifs 0.1 à 1 g dans 100 mL d'eau usée. La solution est maintenue sous l'agitation de 200 *tr/min*, pendant 4 *heure*. Les valeurs de la DCO initiale pour chaque charbon actif sont CGB1 ($C_0 = 241.9 \text{ mg/l}$), CGE1 ($C_0 = 232.5 \text{ mg/l}$), CMB1 ($C_0 = 239.7 \text{ mg/l}$). Les rendements sont rassemblés dans le tableau 4.8 :

TABLE 4.8: Influence de la masse des charbons actifs sur l'adsorption des polluants organiques.

Masse de charbon (g)	Les rendements R (%)		
	CGB1	CGE1	CMB1
0.1	24.27	21.76	15.94
0.2	48.62	40.99	30.58
0.3	60.23	60.65	45.11
0.4	69.86	67.35	57.28
0.5	82.14	74.32	67.38
0.6	83.88	79.74	70.8
0.7	82.76	78.5	69.42
0.8	80.94	78.93	68.84
0.9	81.52	79.14	69.38
1	81.4	78.55	68.92

La figure 4.21 suivante présente la variation de pourcentage de réduction de la polluant organique DCO en fonction de la dose pour chaque charbon actif :

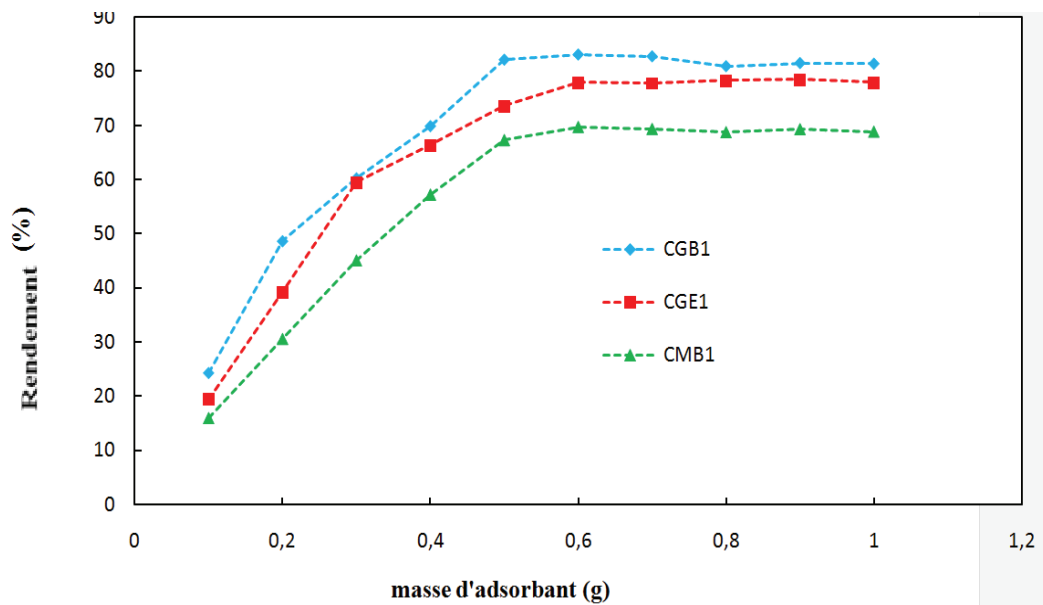


FIGURE 4.21: Le rendement d'adsorption de DCO sur différents masses des charbon actifs.

L'élimination de la DCO est augmentée avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant jusqu'à 0,6 g exprime l'augmentation des sites actifs de charbons conduit à taux accru d'absorption de la DCO. Par la suite, on observé que la quantité d'adsorbant n'a exercé aucune augmentation de l'enlèvement de la DCO (presque constante). Le pourcentage maximal de la réduction est 83,88 %, 79,74 %, 70,8 % pour les charbon CGB1 , CGE1 et CMB1 respectivement , la raison de stabilisation de la quantité adsorbée est la réversibilité de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, cette étapes exprime l'étape d'équilibre entre le charbon et les polluants organiques.

4.3.3 Influence de PH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de l'adsorption , ce paramètre agit à la fois sur la solubilité et sur l'état d'ionisation de l'adsorbant.

Les pH acides et basique sont obtenus par addition d'une solution d'acide nitrique HNO_3 de 0,1N et l'autre par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,1N . Les

DCO de départ sont pour CGB1 ($C_0 = 255.3 \text{ mg/l}$), CGE1 ($C_0 = 243.9 \text{ mg/l}$), CMB1 ($C_0 = 225.4 \text{ mg/l}$), temps de contact = 4 h , masse de l'adsorbant = 0.6 g , vitesse d'agitation = 200 *tr/min* et la température ambiante, le volume d'eau usée = 100ml .

Les résultats d'adsorption sont présentés dans le tableau 4.9 et la figure 4.22 :

TABLE 4.9: Influence du pH sur adsorption de la DCO par les charbons actifs.

PH	CGB1		CGE1		CMB1	
	Ce	R (%)	Ce	R (%)	Ce	R (%)
2	56.8	77.75	69.4	71.55	52.9	76.53
4	41.6	83.71	43.7	82.08	46.7	79.28
6	37.4	85.35	41.9	82.82	45.7	79.72
8	67.2	73.68	45.7	81.26	62.9	72.09
10	74.8	70.70	59.2	75.73	79.7	64.64
12	82.4	67.72	99.1	59.12	82.3	63.49

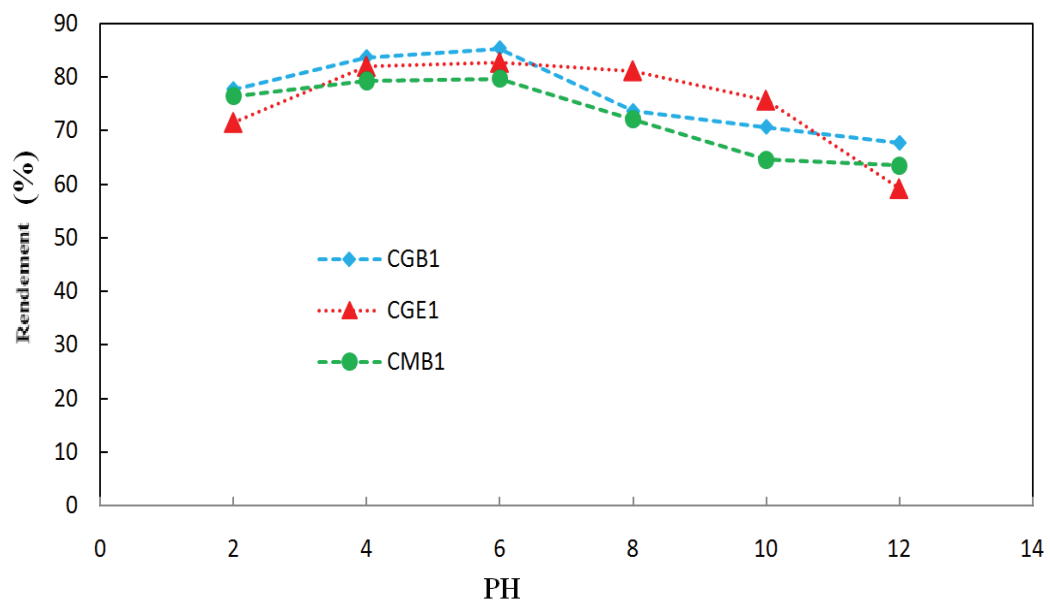


FIGURE 4.22: Influence de pH sur adsorption de la DCO.

A partir la figure 4.22 et le tableau 4.9, on constate que le taux de réduction de la

DCO, le plus élevé 85.35 % correspond au charbon CGB1 est obtenu pour un pH aux alentours de 5. Ces résultats montrent que l'adsorption se fait d'une façon plus efficace pour les solutions acides, ceci est justifié par la présence des ions OH⁻ neutralisé sur la surface d'adsorbant qui chargé négativement.

Ces résultats concordent avec ceux trouvé par *Hameed* (2009) [154] qui a traité les eaux usées (DCO) par le charbon actif de nature acide et constaté que la capacité d'adsorption en terme de DCO augmente à des pH acides ($pH = 3$).

4.3.4 Influence de temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact est réalisée sous les conditions expérimentales suivantes : volume d'eau usée = 100 ml , vitesse d'agitation = 200 tr / min, masse de charbon = 0.6 g et pH = 5, la DCO est mesurée pour les temps de contact de 5 minutes à 4 heures.

les résultats obtenus de rendements d'adsorption R (%) et du capacités d'adsorption à l'équilibre Q_e (mg/g) sont résumés dans le tableau 4.10 suivante :

Pour bien cerner l'influence du temps de contact pour CGB1, CGE1, CMB1 sur l'adsorption du DCO, nous avons tracées les courbes de la capacité d'adsorption du DCO en fonction du temps du contact qui présente dans la figure 4.23 suivante :

TABLE 4.10: Influence de temps de contact sur l'adsorption de DCO par les charbons actifs préparés

Le temps (min)	CGB1		CGE1		CMB1	
	R (%)	Qe (mg/g)	R (%)	Qe (mg/g)	R (%)	Qe (mg/g)
5	28.61	10.65	25.95	10.12	19.14	8.1
30	39.65	15.4	34.63	13.5	31.12	13.17
60	54.15	21.63	50.23	19.58	40.45	17.12
90	67.36	27.32	57.29	22.33	53.45	22.67
120	82.98	34.03	73.58	28.68	67.94	28.75
150	88.68	36.48	81.74	31.87	77.59	32.83
180	95.81	39.55	94.06	36.67	88.38	37.4
210	95.81	39.55	94.06	36.65	88.38	37.4
250	95.81	39.55	94.06	36.65	88.38	37.4

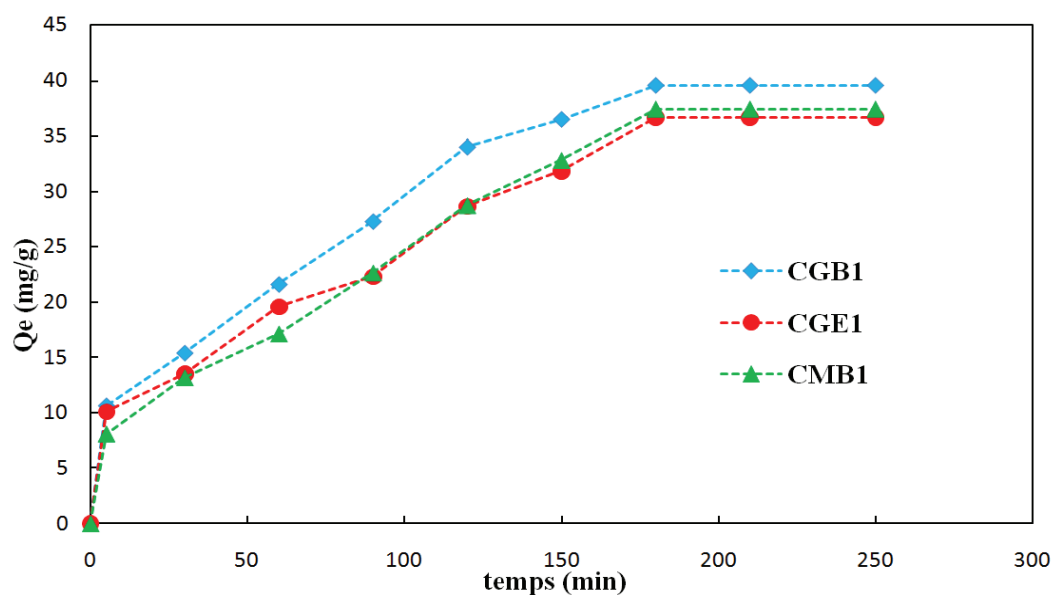


FIGURE 4.23: Influence de temps de contact sur adsorption de la DCO.

L'évolution du processus d'adsorption à pH = 5 en fonction du temps montre que

l'équilibre s'établie au bout de trois (03) heures, à partir de ce temps de contact la quantité de la demande chimique en oxygène DCO adsorbée demeure constante, la grande capacité de l'adsorption maximale est égale 39.55 mg/g pour le charbon de CGB1 correspondant à un taux d'élimination maximale de 95.81% supérieure à le rendement d'adsorption pour les autre charbons actifs (CGE1 et CMB1).

4.3.5 Influence de la vitesse d'agitation

Il s'avère très important de déterminer la vitesse optimale d'agitation d'adsorption des polluants organiques sur les charbons actifs. Pour ce faire nous avons effectués l'adsorption pour des vitesses d'agitation allant de 50 à 950 tr/min dans les conditions opératoires suivantes : temps de contact = 3 heures, $\text{pH} = 5$, masse de l'adsorbant = 0.6 g , volume d'eau usée = 100 ml et à température ambiante moyenne ($23 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les résultats des essais d'adsorption avec les rendements calculés sont résumés dans le tableau 4.11 :

TABLE 4.11: Influence de la vitesse d'adsorption sur la DCO pour CGB1, CGE1, CMB1

Vitesse (<i>tr/min</i>)	Ce (<i>mg/l</i>)	R (%)	Ce (<i>mg/l</i>)	R (%)	Ce (<i>mg/l</i>)	R (%)
	CGB1		CGE1		CMB1	
0	256	0	254.6	0	246.2	0
50	72.5	71.66	92.3	63.75	68.8	72.06
200	51.4	79.92	59.2	76.75	63.1	74.37
350	43.23	83.11	41	83.9	59.74	75.74
500	10.2	96.02	19.6	92.3	27.2	88.95
650	32.6	87.27	56	78.00	34.2	86.11
800	79.4	68.98	105.4	58.60	96.3	60.89
950	118.6	53.67	145.5	42.85	154.7	37.17

Les rendements d'adsorption de la demande chimique en oxygène en fonction de la vitesse d'agitation sont présentés dans la figure 4.24 :

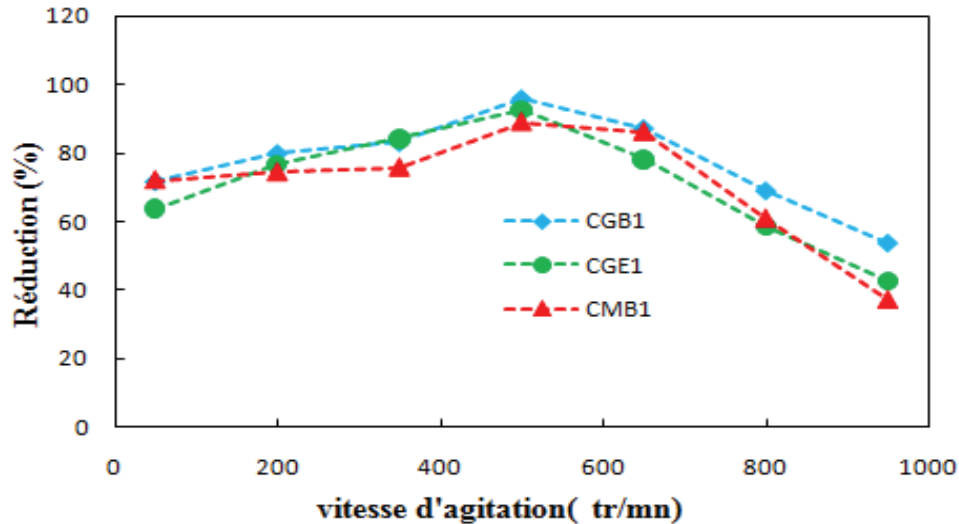


FIGURE 4.24: Influence de la vitesse d'adsorption sur la DCO pour CGB1, CGE1, CMB1

D'après les résultats du table et de la figure, nous remarquons que le rendement d'adsorption augmente avec la vitesse d'agitation jusqu'à 500 tr/min , le rendement est supérieure à 88 % pour les trois charbons CGB1, CGE1 et CMB1, après ce vitesse ce rendement d'adsorption a été diminué jusqu'à 37 %, la vitesse d'agitation est une condition d'opération physique qui n'est pas en relation avec la nature chimique d'adsorbant utilisé. Dans le cas (système solide liquide) , l'agitation a pour rôle d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide et d'augmenter la diffusion des particules (diminution d'épaisseur de la couche limite autour des particules d'adsorbant qui résulte de l'augmentation de degré de mélange, on obtenue une vitesse optimale 500 tr/min pour les trois adsorbants CGB1 , CGE1,CMB1.

4.4 Modélisation les isothermes d'adsorption

Nous avons établi l'isotherme simple d'adsorption de la demande chimique en oxygène DCO dans la figure 4.25 dans les conditions opératoires suivantes :

- Le temps de contact : 3 heures.
- La masse de charbon entre 0.1 et 0.6 g.
- Le pH : 5 .
- La vitesse d'agitation : 500 tr/min.
- La température ambiante.

Les concentrations initiales de la polluant organique DCO sont : pour CGB1 ($C_0 = 256,7 \text{ mg/l}$), CGE1 ($C_0 = 247.9 \text{ mg/l}$), CMB1 ($C_0 = 275.4 \text{ mg/l}$) Les résultats montrent que l'isotherme est de type **L** selon classification de Giles [69] qui peuvent être expliqué par le modèle de *Langmuir* et de *Freundlich*, *Temkin*, c'est pourquoi nous allons appliquer ces modèles à nos expériences d'adsorptions. Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations des isothermes.

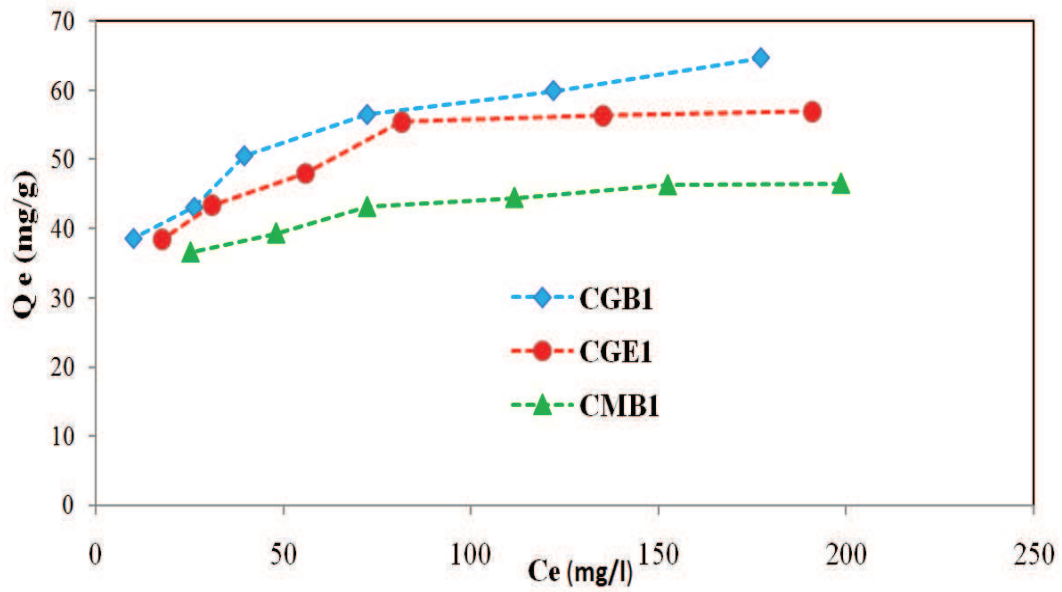


FIGURE 4.25: Effet de la dose d'adsorbant CGB1, CGE1, CMB1 sur le l'adsorption de la DCO.

La modélisation des isothermes d'adsorption permet de détermination des constantes des différents modèles qui sont présentées sous forme linéaire dans ce tableau :

TABLE 4.12: Représentations graphiques des isothermes des différents modèles.

Modèle	La forme linéaire	
Langmuir	type I	$1/Q_e = f(1/C_e)$
	type II	$C_e/Q_e = f(C_e)$
	type III	$Q_e = f(Q_e/C_e)$
	type IV	$Q_e/C_e = f(Q_e)$
	type V	$1/C_e = f(1/Q_e)$
Freundlich	$LnQ_e = f(lnC_e)$	
Temkin	$Q_e = f(lnC_e)$	
Elovich	$Ln(\frac{Q_e}{Q_{max}}) = f(Q_e)$	

4.4.1 Isotherme de Langmuir

Les caractéristiques essentielles d'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre R_L qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation comme nous avons décrit dans le chapitre 2, pour évaluer le type optimal de Langmuir qui a été le grand coefficient de corrélation R^2 on applique les cinq équations linéaires de Langmuir, les figures suivantes présentent les différents types de modèle de Langmuir.

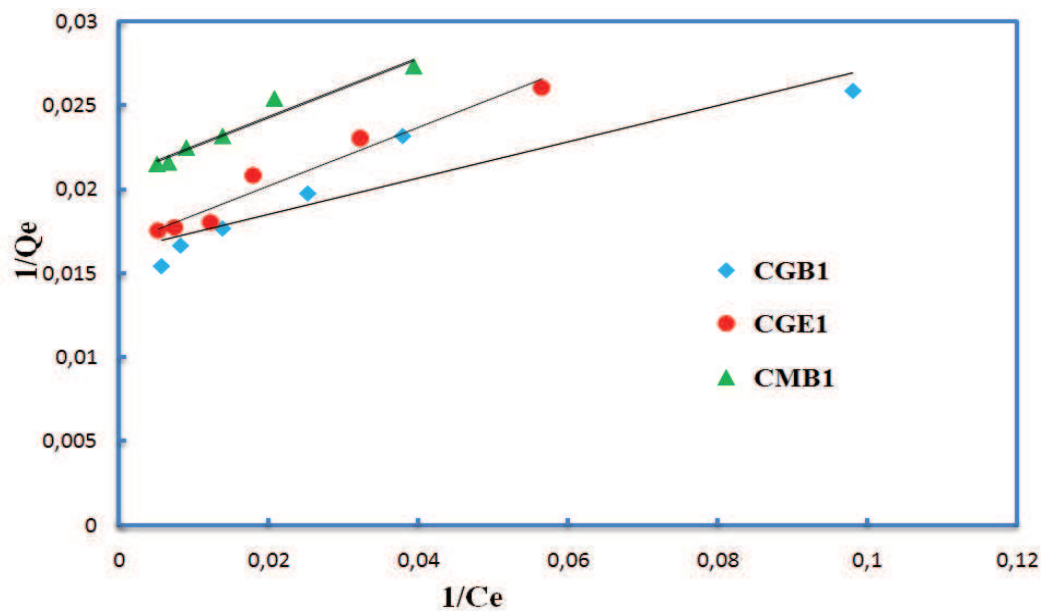


FIGURE 4.26: Isotherme de type I de Langmuir pour les trois charbons actifs.

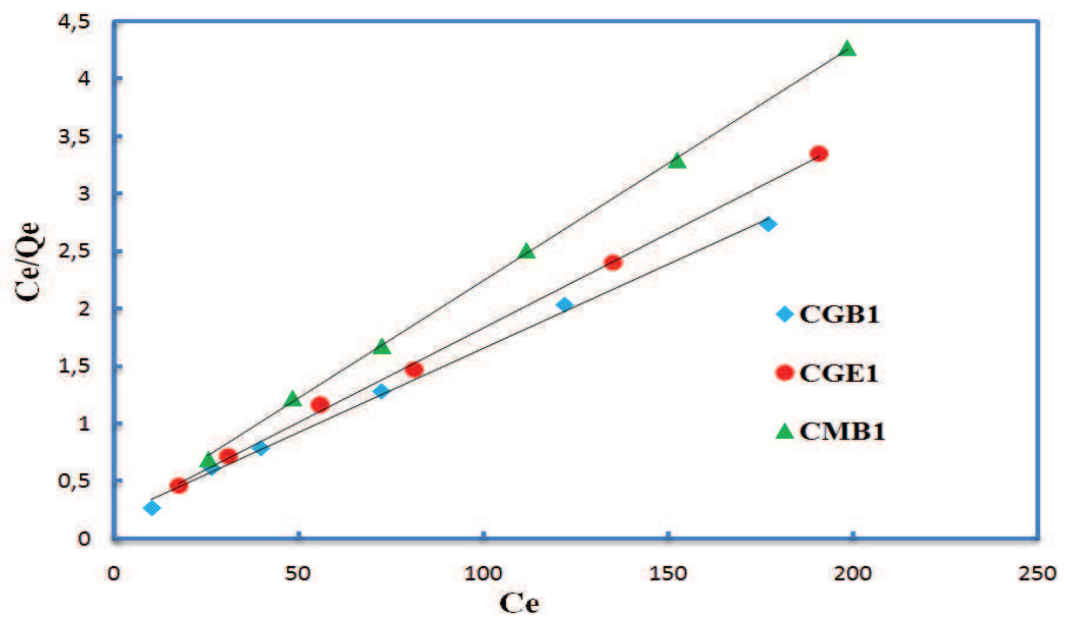


FIGURE 4.27: Isotherme de type II de Langmuir.

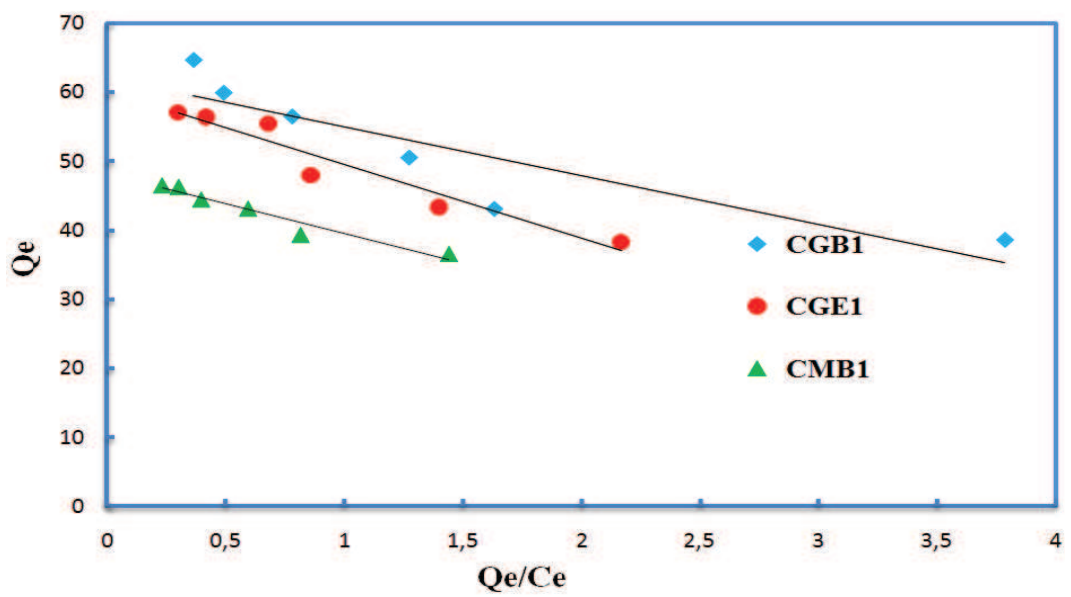


FIGURE 4.28: Isotherme de type III de Langmuir.

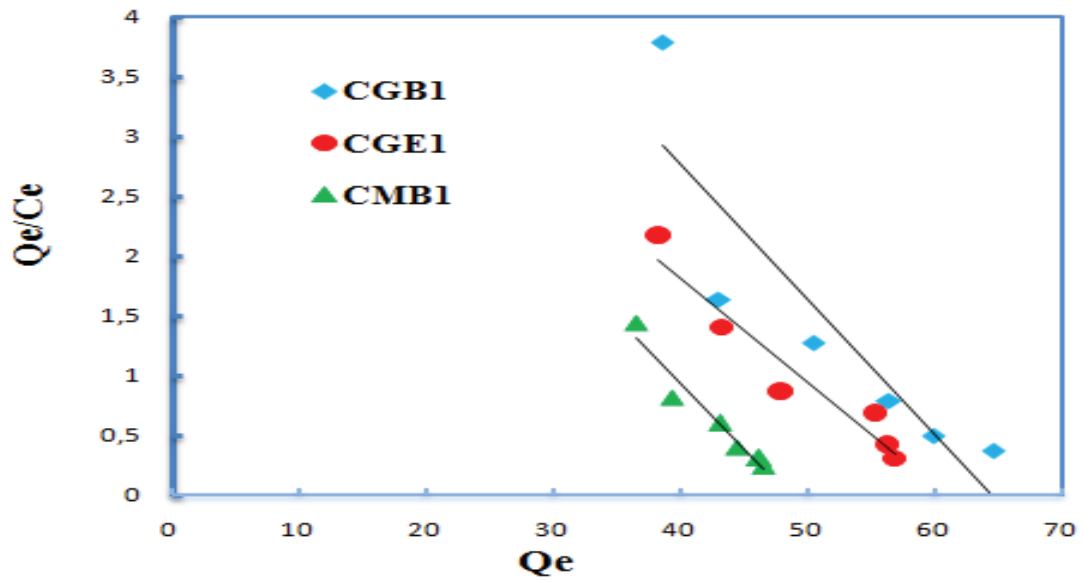


FIGURE 4.29: Isotherme de type IV de Langmuir.

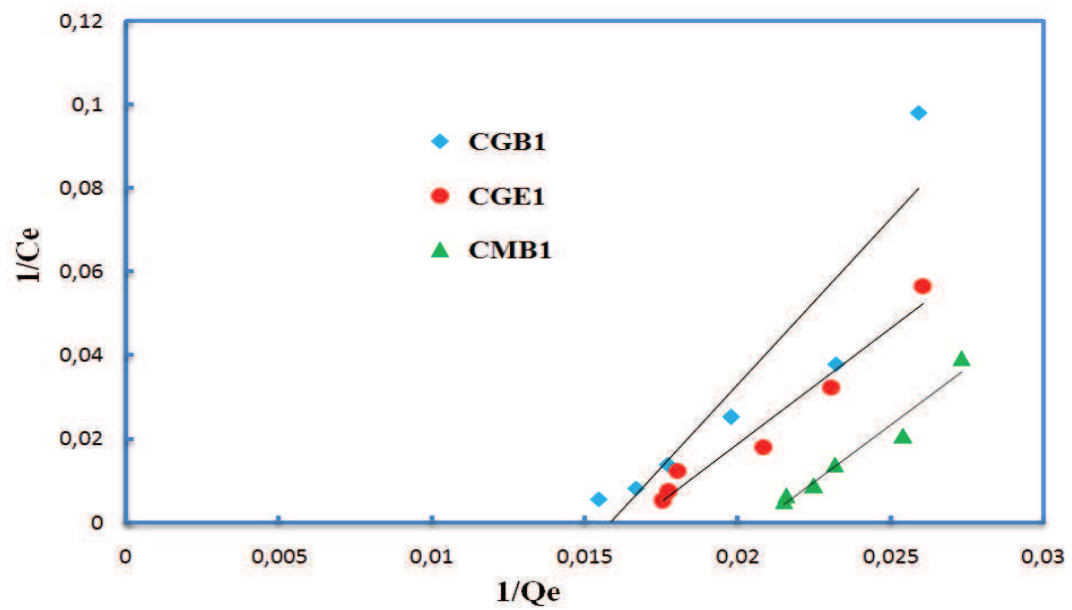


FIGURE 4.30: Isotherme de type V de Langmuir.

Les paramètres des cinq types isothermes de Langmuir et le coefficient de corrélation R^2 sont récapitulés dans le tableau 4.13. On obtient la constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant qui indique également l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant pour

chaque types de Langmuir et la quantité d'adsorption maximale théorique d'adsorption de la DCO.

TABLE 4.13: Paramètres caractéristiques des cinq types d'isothermes de Langmuir pour les trois charbons actifs

	CGB1	CGE1	CMB1
Type I $1/Q_e$ = $f(1/C_e)$	$1/Q_e = 0.107.1/C_e$ +0.016 $R^2 = 0.855$ $Q_{max} = 62.5mg/g$ $K_L = 0.150l/mg$ $R_L = 0.025$	$1/Q_e = 0.173.1/C_e$ +0.016 $R^2 = 0.958$ $Q_{max} = 62.5mg/g$ $K_L = 0.092l/mg$ $R_L = 0.042$	$1/Q_e = 0.175.1/C_e$ +0.02 $R^2 = 0.953$ $Q_{max} = 50mg/g$ $K_L = 0.114l/mg$ $R_L = 0.03$
Type II C_e/Q_e = $f(c_e)$	$C_e/Q_e = 0.014C_e$ +0.19 $R^2 = 0.996$ $Q_{max} = 71.43mg/g$ $K_L = 0.074l/mg$ $R_L = 0.05$	$C_e/Q_e = 0.016C_e$ +0.187 $R^2 = 0.998$ $Q_{max} = 62.5mg/g$ $K_L = 0.086l/mg$ $R_L = 0.045$	$C_e/Q_e = 0.02C_e$ +0.204 $R^2 = 0.999$ $Q_{max} = 50mg/g$ $K_L = 0.098l/mg$ $R_L = 0.036$
Type III Q_e = $f(Q_e/c_e)$	$Q_e = -7.081Q_e/C_e$ +62.06 $R^2 = 0.799$ $Q_{max} = 62.5mg/g$ $K_L = 0.141l/mg$ $R_L = 0.027$	$Q_e = -0.087Q_e/C_e$ +5.311 $R^2 = 0.929$ $Q_{max} = 60.1mg/g$ $K_L = 0.099l/mg$ $R_L = 0.039$	$Q_e = -0.109Q_e/C_e$ +5.314 $R^2 = 0.942$ $Q_{max} = 48.51mg/g$ $K_L = 0.109l/mg$ $R_L = 0.03$
Type IV Q_e/c_e = $f(Q_e)$	$Q_e/C_e = -0.112Q_e$ +7.281 $R^2 = 0.799$ $Q_{max} = 65mg/g$ $K_L = 0.112l/mg$ $R_L = 0.034$	$Q_e/C_e = -10.66Q_e$ +60.1 $R^2 = 0.929$ $Q_{max} = 61.05mg/g$ $K_L = 0.087l/mg$ $R_L = 0.044$	$Q_e/C_e = -8.591Q_e$ +48.15 $R^2 = 0.942$ $Q_{max} = 48.15mg/g$ $K_L = 0.116l/mg$ $R_L = 0.030$
Type V $1/c_e$ = $f(1/Q_e)$	$1/C_e = 7.946(1/Q_e)$ -0.125 $R^2 = 0.855,$ $Q_{max} = 63.57mg/g$ $K_L = 0.125l/mg$ $R_L = 0.032$	$1/C_e = 5.509(1/Q_e)$ -0.091 $R^2 = 0.958$ $Q_{max} = 60.54mg/g$ $K_L = 0.091l/mg$ $R_L = 0.03$	$1/C_e = 5.424(1/Q_e)$ -0.112 $R^2 = 0.953$ $Q_{max} = 48.43mg/g$ $K_L = 0.112l/mg$ $R_L = 0.041$

A partir de tableau nous avons obtenir pour tout les types de modele de langmuir,les valeurs des facteurs de séparations R_L ont été inferieurs à 1 donc selon Hall et all [140]

l'adsorption de la pollutant organique (DCO) par le charbon actif est une adsorption favorable.

4.4.2 Isotherme de Freundlich

Comme nous avons décrit dans le chapitre 2 (partie 2.4.1.2), le paramètre n dans l'équation de Freundlich est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple charbon/DCO : pour $n > 1$, l'adsorption est quantitativement plus importante et pour $n < 1$ elle est plus faible [3].

Cette équation est vérifiée avec les données d'équilibre d'adsorption pour obtenir une droite dans le système de coordonnées $\ln Q_e = f(\ln C_e)$, la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement $1/n$ et K , ainsi que le coefficient de corrélation R^2 dans la figure 4.32 suivante :

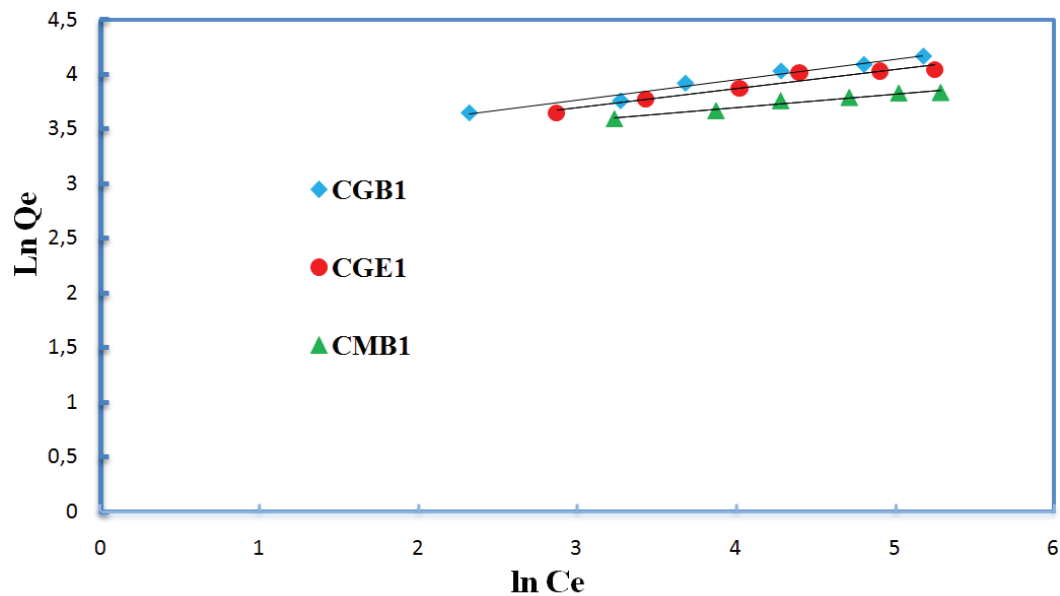


FIGURE 4.31: Isotherme de Freundlich pour les charbons actifs préparés.

Les équations et les paramètres de modèles de Freundlich pour adsorption de la demande chimique en oxygène DCO par les trois charbons actifs CGB1, CGE1, CMB1 sont résumés dans le tableau 4.14 :

TABLE 4.14: Les paramètres d'isotherme de Freundlich.

	CGB1	CGE1	CMB1
Eq	$\ln Q_e = 0.187 \ln C_e + 3.204$	$\ln Q_e = 0.176 \ln C_e + 3.166$	$\ln Q_e = 0.123 \ln C_e + 3.209$
R^2	0.975	0.935	0.966
K_f	24.63	23.71	24.75
$1/n$	0.187	0.176	0.123
n	5.35	5.68	8.13

Les valeurs de $1/n$ sont comprises entre 0.123 et 0.187, donc n est supérieur à 1 signifiant à une adsorption très importante.

4.4.3 Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique. Pour déterminer les constantes d'isotherme de Temkin B et A_T , nous avons tracés la courbe d'équation Q_e en fonction de $\ln C_e$ (équation 2.17) et trouver la pente et l'interception .

Les isothermes de Temkin est présenté dans la figure 4.32 et leurs paramètres B , A_T avec le coefficient de corrélation R^2 sont résumées dans le tableau 4.15 :

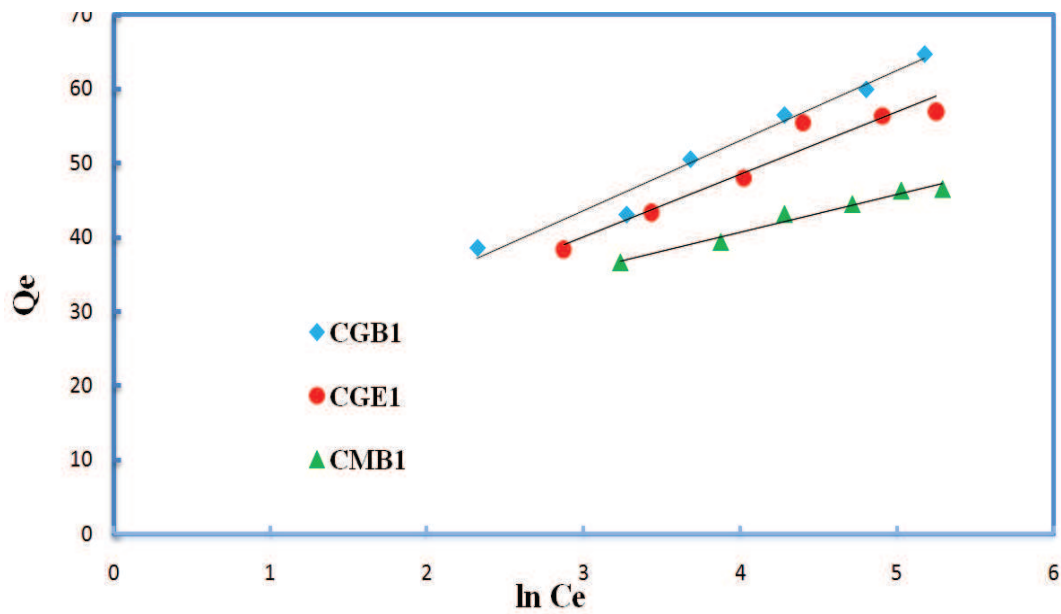


FIGURE 4.32: Isotherme de Temkin pour les charbons actifs CGB1, CGE1, CMB1.

TABLE 4.15: Les paramètres d’isotherme de Temkin.

	CGB1	CGE1	CMB1
Eq	$Q_e = 9.437 \ln C_e + 15.2$	$Q_e = 8.416 \ln C_e + 14.84$	$Q_e = 5.121 \ln C_e + 20.17$
$A_T(l/g)$	5	5.83	51.35
$B(J/mol)$	9.437	8.416	5.121
R^2	0.974	0.936	0.971

D’après le tableau 4.15 on remarque le constante B qui lié par la chaleur d’adsorption est comprend entre 5.121 et 9.437J/mol montre que la chaleur d’adsorption (B) augmente avec l’augmentation de la surface spécifique et du volume des pores des charbons actifs préparés (surface de CGB1 > surface de CGE1 > surface de CMB1) avec une coefficient de régression élevé supérieur 0.93 ainsi que on remarque la valeur de constante A_T pour CMB1 très différente et supérieure à les valeurs obtentues pour CGB1 et CGE1.

- Comparaison entre les isothermes d’adsorption

L’application des formes linéaires des différentes équations des isothermes d’adsorption selon le modèle de Freundlich, le modèle de Langmuir et le modèle de Temkin donne

une coefficient de corrélation le plus proche de l'unité (0.99), pour le modèle de Langmuir de **type II** donc il plus applicable par rapport d'autre modèles.

4.5 Modélisation la cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude en fonction du temps de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Dans cette partie, le mécanisme de la cinétique d'adsorption de la DCO a été modélisé par les modèles suivantes : pseudo-premier et second ordre, modèle d'Elovich, intra particule de diffusion.

4.5.1 Pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo ordre (*Lagergren*) est vérifié, en portant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps (figure 4.33), pour chaque charbon actif, l'intégration de l'équation de pseudo premier ordre rédigé dans le chapitre 2 (equation 2.23), permet d'obtenir la droite de pente $(-K_1)$.

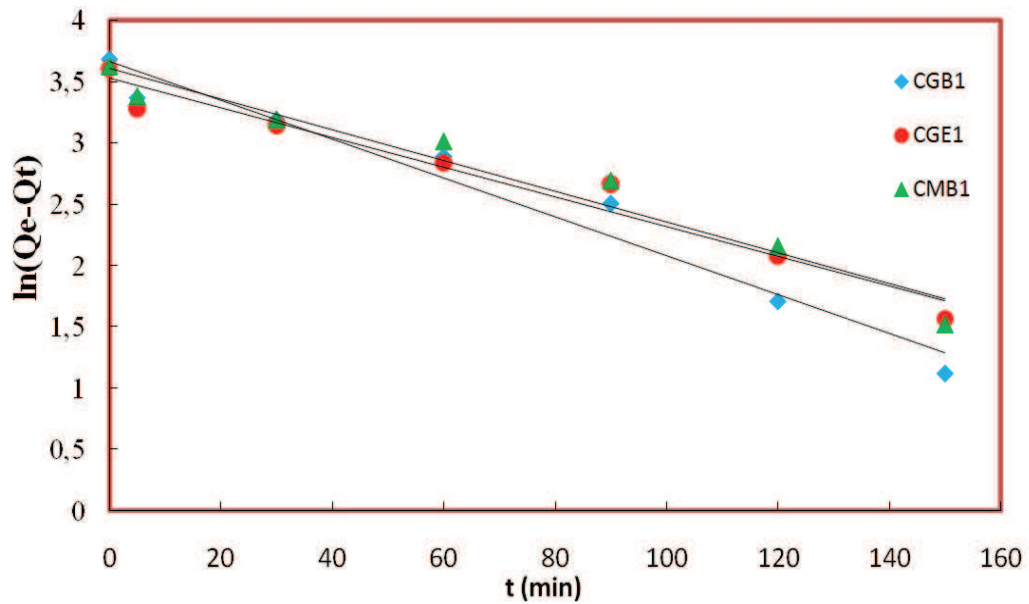


FIGURE 4.33: Pseudo première ordre pour trois charbons actifs.

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction de temps t . Les valeurs des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R_2 pour les trois charbons actifs préparés sont données sur le tableau 4.16.

4.5.2 Pseudo second ordre

Ce modèle basé sur l'équation linéaire t/Q_t en fonction du temps a déjà été décrit dans le chapitre 2 (equation 2.25). Le graphique de relation linéaire de t/Q_t en fonction de t pour l'adsorption de la demande chimique en oxygène sur les charbons (CGB1, CGE1, CMB1) est représenté dans la figure 4.37. Les paramètres K_2 , Q_e ont été obtenues à partir la pente et l'interception des courbes et citées dans le tableau 4.16.

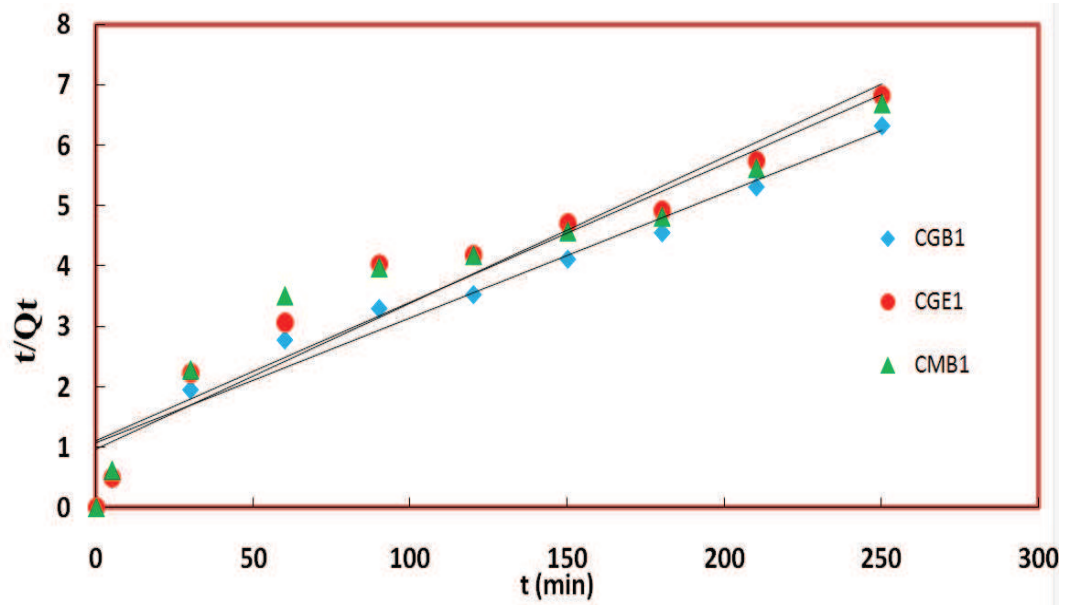


FIGURE 4.34: Pseudo second ordre pour trois charbons actifs.

Les paramètres de deux modèles qui sont déterminées les constante de vitesse d'adsorption de la DCO ; le pseudo premier ordre le second ordre sont résumés dans le tableau 4.16 :

TABLE 4.16: Les paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption

	pseudo premier ordre	pseudo second ordre
CGB1	$\ln(Q_e - Q_t) = 3.66 - 0.015 t$ $R^2 = 0.965$ $K_1 = 0.035 \text{ min}^{-1}$ $Q_e = 38.90 \text{ mg/l}$	$t/Q_t = 1.064 + 0.02 t$ $R^2 = 0.96$ $K_2 = 3.76 * 10^{-4} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $Q_e = 50 \text{ mg/l}$
CGE1	$\ln(Q_e - Q_t) = 3.523 - 0.012 t$ $R_2 = 0.962$ $K_1 = 0.028 \text{ min}^{-1}$ $Q_e = 33.89 \text{ mg/l}$	$t/Q_t = 0.973 + 0.024 t$ $R_2 = 0.926$ $K_2 = 5.92 * 10^{-4} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $Q_e = 41.67 \text{ mg/l}$
CMB1	$\ln(Q_e - Q_t) = 3.608 - 0.012 t$ $R^2 = 0.955$ $K_1 = 0.028 \text{ min}^{-1}$ $Q_e = 36.90 \text{ mg/l}$	$t/Q_t = 1.109 + 0.023 t$ $R^2 = 0.902$ $K_2 = 4.77 * 10^{-4} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $Q_e = 43.48 \text{ mg/l}$

Les constante de la vitesse d'adsorption K_1 , K_2 et les coefficients de la régression R^2 qui déterminent le modèle optimal, Les valeurs de R^2 sont trouvées relativement convergentes et faibles entre 0.90 et 0.965 : donc les deux modèles de pseudo-premier ordre et pseudo second ordre sont s'est pas applicable dans la cinétique d'adsorption.

4.5.3 Modèles basés sur la diffusion moléculaire

4.5.3.1 Modèle de diffusion intra-particulaire

La possibilité de résistance de diffusion intra particulaire affectant l'adsorption a été étudiée en utilisant le modèle de diffusion intra particulaire. l'équation de ce modèle a été déjà décrit précédemment dans le chapitre 2 (équation 2.27).

La figure 4.37 montre les courbes Q_t (masse de la demande chimique en oxygène DCO adsorbé par unité de masse d'adsorbant) en fonction de \sqrt{t} (temps) pour les charbons actifs étudiés. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine C donnent une idée de l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important. Les valeurs de k_p (la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire) sont mentionnées dans le Tableau 4.17 :

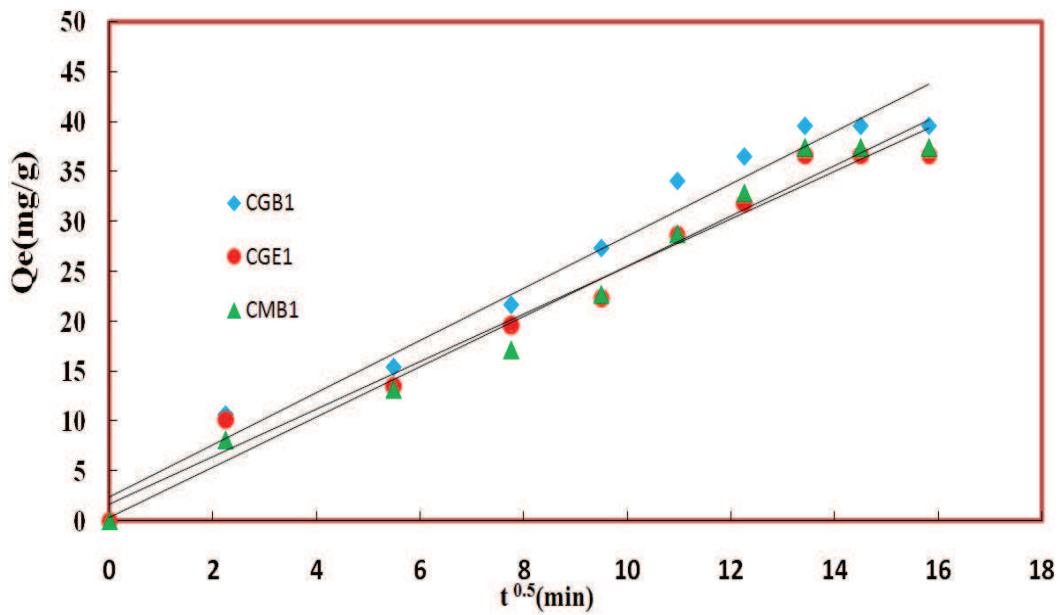


FIGURE 4.35: La diffusion intra particulaire pour trois charbons actifs.

TABLE 4.17: Les paramètres de modèle de diffusion intraparticulaire.

	CGB1	CGE1	CMB1
Equation	$Q_t = 2.616 \sqrt{t} + 2.381$	$Q_t = 2.616 \sqrt{t} + 2.381$	$Q_t = 2.616 \sqrt{t} + 2.381$
R^2	0.971	0.975	0.977
K_p	2.616	2.380	2.52
C	2.381	1.699	0.331

4.5.3.2 Le Modèle de diffusion dans le film liquide

Les paramètres de modèles de diffusion dans un film obtenues par le traçage de $\ln(1-F)$ en fonction de temps d'équation rédigé dans le chapitre 2 (equation 2.28) pour les trois charbons actifs sont présentés dans la figure 4.37 et le tableau 4.18 :

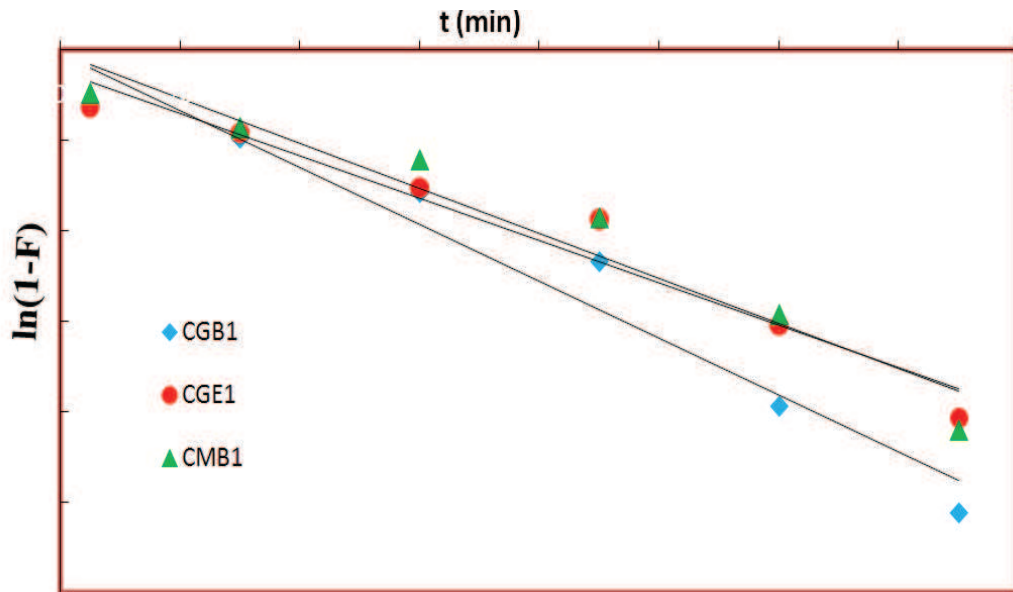


FIGURE 4.36: Modèle de diffusion dans film pour adsorption de la DCO par les charbons actifs préparés.

TABLE 4.18: Les paramètres de modèle de diffusion dans film.

	CGB1	CGE1	CMB1
Equation	$Q_t = -0.015t - 0.025$	$Q_t = -0.012t - 0.02$	$Q_t = -0.011t - 0.121$
R^2	0.953	0.941	0.951
K_p	0.015	0.012	0.011

On trouve à partir du tableau 4.18 les valeurs des coefficients de la régression R^2 ont été entre 0.94 et 0.95 indiquent une faible corrélation et le modèle n'est pas applicable pour la cinétique d'adsorption de la DCO par les charbons actifs.

4.5.4 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes [3, 180]. La forme linéaire de cette équation [181] a été décrite dans le chapitre 2 (équation 2.29), elle dépend de α et β qui sont les coefficients d'Elovich et qui représentent respectivement la vitesse initiale d'adsorption ($mg.g^{-1}.min^{-1}$) et la constante de désorption ($g.mg^{-1}$). Les coefficients d'Elovich ont été calculés à partir des graphes de Q_t en fonction de $\ln(t)$ (tableau 4.18). La figure 4.37 montre la représentation linéaire de l'équation d'Elovich pour la cinétique d'adsorption de la DCO par les charbons activés étudiés (CGB1, CGE1, CMB1).

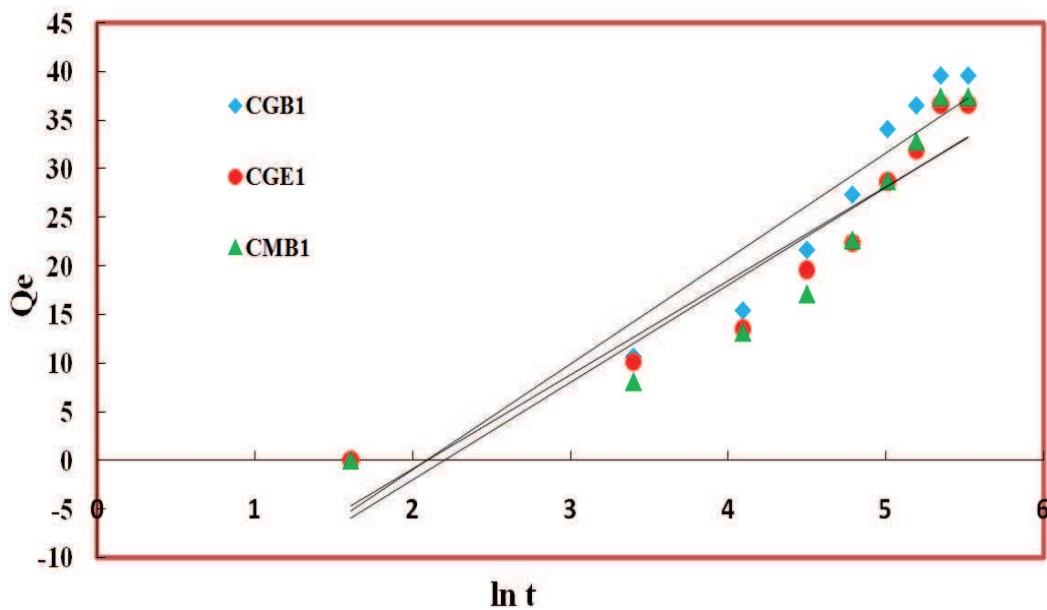


FIGURE 4.37: Modèle d'Elovich pour les trois charbons actifs préparés.

TABLE 4.19: Modèle d'Elovich pour les trois charbons actifs préparés

	CGB1	CGE1	CMB1
Equation	$Q_t = 10.85 \ln t - 22.62$	$Q_t = 9.676 \ln t - 20.27$	$Q_t = 10.03 \ln t - 22.04$
R^2	0.91	0.895	0.866
K_p	0.0923	0.103	0.1

4.5.5 Comparaison des modèles cinétiques

La validité des modèles cinétiques est examinée à partir de la valeur R^2 du coefficient de régression linéaire, reportée dans les tableaux (4.16 - 4.19). Pour le modèle de pseudo premier-ordre et pseudo second ordre, le modèle de diffusion dans film et l'équation d'Elovich, le coefficient de corrélation est respectivement toujours inférieur ou égal à 0.96 et 0.95, ce qui indique une mauvaise corrélation pour les trois charbons actifs CGB1, CGE1 et CMB1.

En revanche l'application du modèle de diffusion intra particulaire conduit à des coefficients de régression bien meilleurs supérieurs ou égaux à 0,971.

4.6 Conclusion

Ce chapitre présente les résultats et les discussions de caractérisation des différents charbons actifs préparés à partir des noyaux des dattes de la variété Ghars et Mech degla des régions de Biskra et El-Oued de sud d'Algérie par activation chimique. Dans ce cas, les images de morphologie des charbons actifs obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent un développement de la porosité importante. Les caractérisations de textures sont déterminées par l'adsorption d'azote N_2 à 77K (méthode de la BET), une grande surface spécifique S_{BET} et un volume microporeux V_m étaient respectivement $1118,097 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $0,502 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. La théorie Radushkevich Dubinin est appliquée pour calculer l'énergie d'activation qui caractérise le type d'adsorption. La nature

des groupes fonctionnels contenues dans les charbons actifs sont obtenues par la méthode de Boehm ;l'analyse élémentaire des charbons actifs a été déterminé par la méthode de XPS.

Les charbons actifs ont été appliqué dans les conditions optimales pour l'adsorption de la demande chimique en oxygène (DCO)des eaux usées de la région de Sidi Khouiled (Ouargla). Une réduction de la DCO supérieure à 90 % a été atteinte dans les conditions opératoire optimales. La modélisation des isothermes d'adsorption et la cinétique d'adsorption ont été étudiées

CONCLUSION GÉNÉRALE

Des noyaux de dattes issues de différentes variétés de dattes locales ont été valorisés en charbons actifs. Les noyaux de la variété Ghars de la région de Biskra et d'El-Oued et ceux de la variété Mech Degla de la région de Biskra ont été utilisés comme précurseur pour préparer des charbons actifs. L'activation a été réalisée chimiquement à l'aide d'acide phosphorique H_3PO_4 concentré (85 %).

La caractérisation des charbons actifs préparés a portée sur une caractérisation physico-chimique, structurale et texturale. La caractérisation physico-chimique a portée sur le pH , le taux d'humidité, le teneur de cendre et la densité, fonctions de surfaces par la méthode de Boehm ainsi que l'analyse chimique élémentaire par XPS. La caractérisation texturale a portée sur la détermination de la surface spécifique, du volume microporeux et du diamètre des pores par microscopie électronique à balayage (*MEB*) et par adsorption du diazote à $77 K^\circ$ (*BET*).

Ces caractérisations ont montrées que les charbons préparés présentent une microporosité bien développée (supérieure 96.69 %) et de grandes surfaces spécifiques (de 569.509 à 1118.097 m^2/g) et des volumes de micropores (de 0.256 à 0.521 cm^3/g). La variété Ghars de la localité de Biskra est celle qui donne le meilleur résultat.

La capacité d'adsorption des trois charbons préparés a été testéepar des essais d'élimination des polluants organiques des eaux usées urbaines de la région de Sidi Khouiled. Les effets de la dose d'adsorbant du pH , du temps de contact et de la vitesse d'agitation

sur la DCO ont été étudiés. Les tests ont montrés que charbon de Ghars de la région de Biskra est le plus approprié pour l'élimination des polluants organiques. Le taux maximal d'adsorption (62.5 mg/g) a été obtenu pour un de temps de contact de 3 heures , une masse de charbon = 0.1 à 0.6 g , un $pH = 5$, une vitesse d'agitation de 500 tr/min lorsqu'on on travaille à température ambiante.

La modélisation des isothermes d'adsorption dans les conditions opératoires optimales a été faite selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. La modélisation des cinétiques d'adsorption par les différent modèles ; pseudo premier et seconde ordre, l'équation d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire et l'utilisation du le coefficient de régression on permit de déterminer le modèle le plus favorable. Nos résultats ont montrés que le modèle de Langmuir est le modèle le plus approprié pour décrire l'adsorption de polluants organiques et que l'équation de modèle de diffusion intra particulaire fournie la meilleure corrélation.

En perspective les travaux de notre thèse pourraient être poursuivis en étudiant les points suivants :

- Valoriser des autres variétés de dattes comme Deglet Nour ou Degla Beïda de différente localité en charbon actif et comparer le développement de la texture poreuse de l'adsorbant préparé en fonction du mode d'activation et l'origine des dattes pour obtenir le meilleur adsorbant.
- Réaliser l'activation chimique avec d'autres agents : acide, base, $ZnCl_2$ et $CaCl_2$ ou par activation physique à des températures élevées sous un courant de la CO_2 et N_2 .
- L'application des charbons actifs préparés pour l'élimination de différents polluants notamment les métaux lourds : Zinc, Plomb, Argent, Cadmium, etc., ou les colorants ainsi que pour d'autre domaine .
- Essais d'élaboration des programmes informatiques permettant de faire des modélisations des cinétiques et des isothermes.

- Nous souhaitons réaliser des tests d'adsorption en colonne dans des conditions applicables au traitement d'effluents organique ou inorganique.

Bibliographie

- [1] Jean Rodier, Bernard Legube, Nicole Merlet, and Régis Brunet. *L'analyse de l'eau- 9ème édition-Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*. Dunod, 2009.
- [2] Mohamed L Sekirifa, Mahfoud Hadj-Mahammed, Stephanie Pallier, Lotfi Baa- meur, Dominique Richard, and Ammar H Al-Dujaili. Preparation and characte- rization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide. *Analytical and Applied Pyrolysis*, 99 :155–160, 2013.
- [3] Abdelbaki Reffas. *Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café*. PhD thesis, Chambéry, 2010.
- [4] GEORGE Tchobanoglous, Franklin L Burton, and H David Stensel. Metcalf & eddy, inc. *Wastewater Engineering : Treatment, Disposal, Reuse*, 2003.
- [5] Angélique Léonard. *Etude du séchage convectif de boues de station d'épuration- Suivi de la texture par microtomographie à rayons X*. PhD thesis, Université de Liège, 2007.

- [6] Grégorio Crini and Pierre-Marie Badot. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Univ. Franche-Comté, 2007.
- [7] Fritz Meinck, Hans Stooff, Heinrich Kohlsegütter, and André Gasser. *Les eaux résiduaires industrielles*. Masson, 1977.
- [8] Peter Steen Mikkelsen, G Weyer, C Berry, Y Waldent, V Colandini, S Poulsen, D Grotehusmann, and R Rohlfing. Pollution from urban stormwater infiltration. *Water Science and Technology*, 29(1-2) :293–302, 1994.
- [9] Bernard CHOCAT, Jean-Luc BERTRAND-KRAJEWSKI, and Sylvie BARRAUD. Eaux pluviales urbaines et rejets urbains par temps de pluie. *Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau*, 2(W6800), 2007.
- [10] Jean R Vaillant. *Perfectionnements et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires : eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles*. Editions Eyrolles, 1974.
- [11] Olivier Atteia. *Chimie et pollutions des eaux souterraines*. Tec & doc, 2005.
- [12] Gérard Grosclaude. *L'eau : usages et polluants*, volume 2. Editions Quae, 1999.
- [13] S Takahide. Kurita handbook of water treatment. *Kurita Water Industries, Ltd., Tokyo*, 1999.
- [14] Olivier Lefebvre and Rene Moletta. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater : a literature review. *Water research*, 40(20) :3671–3682, 2006.
- [15] Natalija Koprivanac and Hrvoje Kušić. *Hazardous organic pollutants in colored wastewaters*. Nova Science Publishers, Inc., 2009.
- [16] THY Tebutt. *Principles of water quality control*, butter worth, 1998.

- [17] M Makhoukh, M Sbaa, A Berrahou, M Van, et al. Contribution a l'étude physico-chimique des eaux superficielles de l'oued moulouya (maroc oriental). *Larhyss journal*, 6(1) :149–169, 2013.
- [18] Víctor Alcaraz González. *Estimation et commande robuste non-linéaires des procédés biologiques de dépollution des eaux usées : application à la digestion anaérobie*. PhD thesis, Université de Perpignan, 2001.
- [19] Samorn Muttamara. Wastewater characteristics. *Resources, conservation and recycling*, 16(1) :145–159, 1996.
- [20] Dinesh Mohan, Kunwar P Singh, and Vinod K Singh. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts—a case study. *Hazardous materials*, 152(3) :1045–1053, 2008.
- [21] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, and Water Environment Federation. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association., 1913.
- [22] Mohammed Said METAHRI. *Elimination 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*. PhD thesis, Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou, 2012.
- [23] Kairan Zhu, Hao Fu, Jinghui Zhang, Xiaoshu Lv, Jie Tang, and Xinhua Xu. Studies on removal of $\text{NH}_4\text{-N}$ from aqueous solution by using the activated carbons derived from rice husk. *Biomass and bioenergy*, 43 :18–25, 2012.
- [24] Guy Martin and Christine Leblanc. *Le problème de l'azote dans les eaux*. Technique et documentation, 1979.

- [25] J Mayet. La pratique de l'eau. traitements aux points d'utilisation. *Paris : Le Moniteur*, 1994.
- [26] Nasim Ahmad Khan, Shaliza Ibrahim, Piarapakaran Subramaniam, et al. Elimination of heavy metals from wastewater using agricultural wastes as adsorbents. *Malaysian Journal of Science*, 23(1) :43–51, 2004.
- [27] E Radha Krishnan, Ph W Utrecht, AN Patkar, JS Davis, SG Pour, and ME Foerst. *Recovery of metals from sludges and wastewaters*. Noyes Data Corporation Park Ridge, NJ, 1993.
- [28] Abdelkader GAID. Traitement des eaux usées urbaines. *Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau*, 1(C5220), 1999.
- [29] Manhal Abouzlam. *Optimisation d'un procédé de traitement des eaux par ozonation catalytique*. PhD thesis, Poitiers, 2014.
- [30] René MOLETTA and Michel TORRIJOS. Traitement des effluents de la filière laitière. *Techniques de l'ingénieur. Agroalimentaire*, 2(F1501) :F1501–1, 1999.
- [31] Nicholas P Cheremisinoff. *Handbook of water and wastewater treatment technologies*. Butterworth-Heinemann, 2001.
- [32] C Cardot. Génie de l'environnement, les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques. *Ellipses Editions Marketing, Paris*, pages 169–180, 1999.
- [33] SEKHAR AYYALA, Robert J Pugh, and ERIC J FORSSBERG. Aggregate characteristics in coagulation and flocculation. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 12(2-4) :165–184, 1993.
- [34] Riad Ayeche. Treatment by coagulation-flocculation of dairy wastewater with the residual lime of national algerian industrial gases company (nigc-annaba). *Energy Procedia*, 18 :147–156, 2012.

-
- [35] Ezichiel Godert David Cohen. *Fundamental problems in statistical mechanics VI*. Amsterdam ; New York : North-Holland ; New York, N.Y., U.S.A. : Sole distributor for the U.S.A. and Canada, Elsevier Science, 1985.
- [36] Raymond Desjardins. *Le traitement des eaux*. Presses inter Polytechnique, 1997.
- [37] Zmeot ALAMY and B MÉOT. Les eaux usées urbaines. *Note BRGM*, 1990.
- [38] Nicholas P Cheremisinoff. *Biotechnology for waste and wastewater treatment*. Elsevier, 1997.
- [39] Adrian RODRIGUEZ GARCIA. *Etude de la congélation comme technique de traitement des eaux : applications spécifiques*. PhD thesis, INSA Toulouse, 2004.
- [40] Homer Hiram Lowry and George Augustus Hulett. Studies in the adsorption by charcoal. ii. relation of oxygen to charcoal. *The American Chemical Society*, 42(7) :1408–1419, 1920.
- [41] James W McBain. Mechanismus der adsorption des wasserstoffs auf kohlenstoff. *Z. phys. Chem*, 68 :471–497, 1909.
- [42] Farida Derroueche nee Touileb. *Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales*. PhD thesis, université de Boumerdes, 2007.
- [43] Liping Ma, Ping Ning, Yuanyuan Zhang, and XueQian Wang. Experimental and modeling of fixed-bed reactor for yellow phosphorous tail gas purification over impregnated activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 137(3) :471–479, 2008.
- [44] Tengyan Zhang, Walter P Walawender, and LT Fan. Grain-based activated carbons for natural gas storage. *Bioresource technology*, 101(6) :1983–1991, 2010.

- [45] Qimeng Li, Yanshan Qi, and Canzhu Gao. Chemical regeneration of spent powdered activated carbon used in decolorization of sodium salicylate for the pharmaceutical industry. *Cleaner Production*, 86 :424–431, 2015.
- [46] Eduardo J Bottani and Juan MD Tascón. *Adsorption by carbons : novel carbon adsorbents*. Elsevier, 2011.
- [47] Douglas M Ruthven. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, 1984.
- [48] KY Foo and Bassim H Hameed. An overview of dye removal via activated carbon adsorption process. *Desalination and Water Treatment*, 19(1-3) :255–274, 2010.
- [49] Samuel D Faust and Osman M Aly. *Adsorption processes for water treatment*. Elsevier, 2013.
- [50] Jean Rouquerol, Françoise Rouquerol, Philip Llewellyn, Guillaume Maurin, and Kenneth SW Sing. *Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology and applications*. Academic press, 2013.
- [51] Chems Eddine Chitour. *Physico-chimie des surfaces : Les interfaces gaz-solide et liquide-solide*. Office des publications universitaires, 1992.
- [52] S De Flora and KE Wetterhahn. Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. *Life Chem Rep*, 7(3) :169–244, 1989.
- [53] Alain Manceau, Matthew A Marcus, and Nobumichi Tamura. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron x-ray techniques. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 49(1) :341–428, 2002.
- [54] Moussa Abbas. *Valorisation du noyau d'abricot dans la depollution des eaux*. PhD thesis, UniversitéM'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, 2015.

- [55] Ruth Ubago-Pérez, Francisco Carrasco-Marín, David Fairén-Jiménez, and Carlos Moreno-Castilla. Granular and monolithic activated carbons from koh-activation of olive stones. *Microporous and Mesoporous materials*, 92(1) :64–70, 2006.
- [56] Indra Deo Mall, Vimal Chandra Srivastava, Nitin Kumar Agarwal, and Indra Mani Mishra. Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 264(1) :17–28, 2005.
- [57] Y Al-Degs, MAM Khraisheh, SJ Allen, and MNA Ahmad. Adsorption of remazol reactive black b on different types of activated carbon : Adsorption on h and l carbon. *Advances in Environmental Research*, 3(2) :132–138, 1999.
- [58] Yahya Salim Al-Degs. *Adsorption of anionic reactive dyes on activated carbon from aqueous solution*. PhD thesis, Queen’s University of Belfast, 2000.
- [59] A Ramesh, DJ Lee, and JWC Wong. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *Colloid and interface science*, 291(2) :588–592, 2005.
- [60] SJ Gregg and KSW Sing. Adsorption, surface area and porosity academic. *New York*, pages 242–245, 1982.
- [61] Ferhan Çeçen and Özgür Aktas. *Activated carbon for water and wastewater treatment : Integration of adsorption and biological treatment*. John Wiley & Sons, 2011.
- [62] Carmen Creanga-Manole. *Procédé AD-OX d’élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)*. PhD thesis, INP,Toulouse, France, 2007.
- [63] Harry Marsh and Francisco Rodríguez Reinoso. *Activated carbon*. Elsevier, 2006.

- [64] James B Condon. *Surface area and porosity determinations by physisorption : measurements and theory*. Elsevier, 2006.
- [65] Leland F Gleysteen and VR Deitz. Hysteresis in the physical adsorption of nitrogen on bone char and other adsorbents. *J. Res. of the National Bureau Standards*, 35, 1945.
- [66] KSW Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (provisional). *Pure and applied chemistry*, 54(11) :2201–2218, 1982.
- [67] Alexander V Neimark, Peter I Ravikovitch, and Aleksey Vishnyakov. Adsorption hysteresis in nanopores. *Physical Review E*, 62(2) :R1493, 2000.
- [68] MD Donohue and GL Aranovich. Adsorption hysteresis in porous solids. *Colloid and interface science*, 205(1) :121–130, 1998.
- [69] Charles H Giles, David Smith, and Alan Huitson. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. i. theoretical. *Colloid and Interface Science*, 47(3) :755–765, 1974.
- [70] European Council of Chemical Manufacturesrs’ Federation (CEFIC). Test methods for activated carbon. *European Council of Chemical Manufacturesrs’ Federation (CEFIC)*, pages 1–43, 1986.
- [71] Roop Chand Bansal and Meenakshi Goyal. *Activated carbon adsorption*. CRC press, 2005.
- [72] Ma del Rosario Moreno-Virgen, Rigoberto Tovar-Gomez, Didilia I Mendoza-Castillo, and Adrian Bonilla-Petriciolet. Applications of activated carbons obtained from lignocellulosic materials for the wastewater treatment. *LIGNOCELLULOSIC PRECURSORS USED IN THE SYNTHESIS OF ACTIVATED CARBON*, page 57, 2012.

- [73] Richard I Masel. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, volume 3. John Wiley & Sons, 1996.
- [74] Roop Chand Bansal, Jean-Baptiste Donnet, and Fritz Stoeckli. *Active carbon*. M. Dekker, 1988.
- [75] Virginia Hernández-Montoya and Adrian Bonilla-Petriciolet. *Lignocellulosic precursors used in the synthesis of activated carbon : characterization techniques and applications in the wastewater treatment*. INTECH, 2012.
- [76] Sait Yorgun and Derya Yıldız. Preparation and characterization of activated carbons from paulownia wood by chemical activation with h₃ po 4. *The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53 :122–131, 2015.
- [77] Azizah Shaaban, Sian-Meng Se, Imran Mohd Ibrahim, and Qumrul Ahsan. Preparation of rubber wood sawdust-based activated carbon and its use as a filler of polyurethane matrix composites for microwave absorption. *New Carbon Materials*, 30(2) :167–175, 2015.
- [78] Ming-bo Wu, Ru-chun Li, Xiao-jun He, He-bao Zhang, Wu-bin Sui, and Ming-hui Tan. Microwave-assisted preparation of peanut shell-based activated carbons and their use in electrochemical capacitors. *New Carbon Materials*, 30(1) :86–91, 2015.
- [79] Man Wu, Qingjie Guo, and Guojia Fu. Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by co₂ activation of peanut shells. *Powder technology*, 247 :188–196, 2013.
- [80] XU Tao and Liu Xiaoqin. Peanut shell activated carbon : Characterization, surface modification and adsorption of pb²⁺ from aqueous solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(3) :401–406, 2008.

- [81] Shengli Zhang, Lichun Tao, Man Jiang, Guangjun Gou, and Zuowan Zhou. Single-step synthesis of magnetic activated carbon from peanut shell. *Materials Letters*, 157 :281–284, 2015.
- [82] Umar Isah, Giwa Abdulraheem, Salisu Bala, Sallahudeen Muhammad, and Mustapha Abdullahi. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of ci reactive blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. *International Bio-deterioration & Biodegradation*, 102 :265–273, 2015.
- [83] Wei Li, Kunbin Yang, Jinhui Peng, Libo Zhang, Shenghui Guo, and Hongying Xia. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. *Industrial Crops and Products*, 28(2) :190–198, 2008.
- [84] Yiying Zhu and Praveen Kolar. Adsorptive removal of p-cresol using coconut shell-activated char. *Environmental Chemical Engineering*, 2(4) :2050–2058, 2014.
- [85] Mustafa Özdemir, Tamer Bolgaz, Cafer Saka, and Ömer Şahin. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalks in a two-stage process. *Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(1) :171–175, 2011.
- [86] Hui Deng, Guoxue Li, Hongbing Yang, Jiping Tang, and Jiangyun Tang. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted koh and k₂co₃ activation. *Chemical Engineering*, 163(3) :373–381, 2010.
- [87] Hui Deng, Le Yang, Guanghui Tao, and Jiulei Dai. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *Hazardous Materials*, 166(2) :1514–1521, 2009.

- [88] WT Tsai, CY Chang, MC Lin, SF Chien, HF Sun, and MF Hsieh. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl_2 activation. *Chemosphere*, 45(1) :51–58, 2001.
- [89] AA Ahmad, BH Hameed, and AL Ahmad. Removal of disperse dye from aqueous solution using waste-derived activated carbon : Optimization study. *Hazardous materials*, 170(2) :612–619, 2009.
- [90] Yang Zhao, Fang Fang, Hong-Mei Xiao, Qing-Ping Feng, Lian-You Xiong, and Shao-Yun Fu. Preparation of pore-size controllable activated carbon fibers from bamboo fibers with superior performance for xenon storage. *Chemical Engineering Journal*, 270 :528–534, 2015.
- [91] Dilek Angin. Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. *Fuel*, 115 :804–811, 2014.
- [92] Michael G Lussier, Jeffrey C Shull, and Dennis J Miller. Activated carbon from cherry stones. *Carbon*, 32(8) :1493–1498, 1994.
- [93] Piotr Nowicki, Justyna Kazmierczak, and Robert Pietrzak. Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones. *Powder Technology*, 269 :312–319, 2015.
- [94] M Olivares-Marín, C Fernández-González, A Macías-García, and V Gómez-Serrano. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl_2 . *Applied Surface Science*, 252(17) :5967–5971, 2006.
- [95] M Auta and BH Hameed. Optimized waste tea activated carbon for adsorption of methylene blue and acid blue 29 dyes using response surface methodology. *Chemical Engineering Research*, 175 :233–243, 2011.

- [96] M Auta and BH Hameed. Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of acid blue 25 dye. *Chemical Engineering Journal*, 171(2) :502–509, 2011.
- [97] Ali Gundogdu, Celal Duran, H Basri Senturk, Mustafa Soylak, Mustafa Imamoglu, and Yunus Onal. Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste. *Analytical and Applied Pyrolysis*, 104 :249–259, 2013.
- [98] Chahrazed Djilani, Rachida Zaghdoudi, Fayçal Djazi, Bachir Bouchekima, Abdelaziz Lallam, Ali Modarressi, and Marek Rogalski. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53 :112–121, 2015.
- [99] Thouraya Bohli, Abdelmottaleb Ouederni, Nuria Fiol, and Isabel Villaescusa. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. *Comptes Rendus Chimie*, 18(1) :88–99, 2015.
- [100] Riham Hazzaa and Mohamed Hussein. Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology & Innovation*, 4 :36–51, 2015.
- [101] Qianqian Shi, Jian Zhang, Chenglu Zhang, Cong Li, Bo Zhang, Weiwei Hu, Jingtao Xu, and Ran Zhao. Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. *Environmental Sciences*, 22(1) :91–97, 2010.
- [102] Akshay Jain, Rajasekhar Balasubramanian, and 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 :622–629, 2015.

- [103] Eda Köseoğlu and Canan Akmil-Başar. Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*, 26(3) :811–818, 2015.
- [104] Dilek Angin. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of yellow 18 from aqueous solutions. *Bioresource technology*, 168 :259–266, 2014.
- [105] Muthanna J Ahmed and Samar K Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*, 317 :9–14, 2012.
- [106] Muthanna J Ahmed and Samar 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 :237–245, 2012.
- [107] BH Hameed, JM Salman, and AL Ahmad. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-d pesticide on activated carbon derived from date stones. *Hazardous Materials*, 163(1) :121–126, 2009.
- [108] Mohammed Danish, Rokiah Hashim, MN Mohamad Ibrahim, and Othman Sulaiman. Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (phoenix dactylifera l.) stone biomass. *biomass and bioenergy*, 61 :167–178, 2014.
- [109] Chafia Bouchelta, Mohamed Salah Medjram, Odile Bertrand, and Jean-Pierre Bellet. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1) :70–77, 2008.
- [110] S Hazourli, M Ziati, and A Hazourli. Characterization of activated carbon prepared from lignocellulosic natural residue :-example of date stones. *Physics Procedia*, 2(3) :1039–1043, 2009.

- [111] Pierre Munier. Le palmier-dattier. *Techniques agricoles et productions tropicales*, 24, 1973.
- [112] Muriel Gros-Balthazard, Claire Newton, Sarah Ivorra, Margareta Tengberg, Jean-Christophe Pintaud, and Jean-Frédéric Terral. Origines et domestication du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.). état de l'art et perspectives d'étude. *Revue d'ethnoécologie*, 4, 2013.
- [113] A-C Benchelah and M Maka. Les dattes : intérêt en nutrition. *Phytothérapie*, 6(2) :117–121, 2008.
- [114] Etienne Espiard. *Introduction à la transformation industrielle des fruits*. Éditions Tec & Doc, 2002.
- [115] M Buelguedj. Caractéristiques des cultivars de dattiers dans les palmeraies du sud-est algérien. *Revue annuelle*, 11, 2001.
- [116] S Hannachi, D Khitri, A Benkhalifa, and DE LA PERRIERE RA BRAC. Inventaire variétal de la palmeraie algérienne. *Ministère de l'agriculture et de la pêche, Ministère de l'enseignement et de la recherche scientifique. Ed. CDARS-URZA, Algérie, 225p*, 1998.
- [117] H Harrak, A Hamouda, M Boujnah, and F Gaboune. Teneurs en sucres et qualités technologique et nutritionnelle des principales variétés de dattes marocaines. In *Symposium international sur le développement durable des systèmes oasiens*, pages 8–10, 2005.
- [118] Said Acourene, Abdelkader Allam, Brahim Taleb, and Mohammed Tama. Inventaire des différents cultivars de palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) des régions de oued-righ et de oued-souf (algérie). *Science et changements planétaires/Sécheresse*, 18(2) :135–142, 2007.

- [119] Nadia Bouguedoura, Malika Bennaceur, Souad Babahani, and Salah Eddine Benziouche. Date palm status and perspective in algeria. In *Date Palm Genetic Resources and Utilization*, pages 125–168. Springer, 2015.
- [120] B Viswanathan, P Indra Neel, and TK Varadarajan. Methods of activation and specific applications of carbon materials. *Indian Institute of Technology Madras : Chennai*, 2009.
- [121] MM Tang and Roger Bacon. Carbonization of cellulose fibers—i. low temperature pyrolysis. *Carbon*, 2(3) :211–220, 1964.
- [122] Irving S Fagerson. Thermal degradation of carbohydrates ; a review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 17(4) :747–750, 1969.
- [123] Sophie Lautrette. *Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O-et N-glycosylation : Application à la synthèse d’analogues de saponines et de nucléosides*. PhD thesis, Limoges, 2004.
- [124] Jun’ichi Hayashi, Toshihide Horikawa, Katsuhiko Muroyama, and Vincent G Gomes. Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with k₂co₃ : preparation and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 55(1) :63–68, 2002.
- [125] Mohamad Anas Nahil and Paul T Williams. Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. *Biomass and Bioenergy*, 37 :142–149, 2012.
- [126] SM Yakout and G Sharaf El-Deen. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011.
- [127] Kenneth SW Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4) :603–619, 1985.

- [128] MM Dubinin and LV Radushkevich. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chem. Zentr*, 1(1) :875, 1947.
- [129] Satish M Manocha. Porous carbons. *Sadhana*, 28(1-2) :335–348, 2003.
- [130] Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *The American chemical society*, 60(2) :309–319, 1938.
- [131] K Kaneko, Y Nakahigashi, and K Nagata. Microporosity and adsorption characteristics against no, so₂, and nh₃ of pitch-based activated carbon fibers. *Carbon*, 26(3) :327–332, 1988.
- [132] Francisco Rodriguez-Reinoso, Jose Miguel Martin-Martinez, Celia Prado-Burguete, and Brian McEnaney. A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons. *Physical Chemistry*, 91(3) :515–516, 1987.
- [133] S Lowell and E Joan. Shields, powder surface area and porosity, 1984.
- [134] MM Dubinin and HF Stoeckli. Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents. *Colloid and Interface Science*, 75(1) :34–42, 1980.
- [135] Fritz Stoeckli, MV Lopez-Ramon, Deirdre Hugi-Cleary, and André Guillot. Micropore sizes in activated carbons determined from the dubinin–radushkevich equation. *Carbon*, 39(7) :1115–1116, 2001.
- [136] Ana M Kalijadis, Marija M Vukčević, Zoran M Jovanović, Zoran V Laušević, and Mila D Laušević. Characterization of surface oxygen groups on different carbon materials by the boehm method and temperature programmed desorption. *The Serbian Chemical Society*, 76(5) :757–768, 2011.
- [137] HP Boehm. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5) :759–769, 1994.

- [138] Michel Baudu. *Etude des interactions solutes-fibres de charbon actif : applications et regeneration*. PhD thesis, Rennes 1, 1990.
- [139] Irving Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids. *The American Chemical Society*, 38(11) :2221–2295, 1916.
- [140] Kenneth R Hall, Lee C Eagleton, Andreas Acrivos, and Theodore Vermeulen. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2) :212–223, 1966.
- [141] U Freundlich. Die adsorption in lusungen. *PHYSICAL CHEMISTRY*, 57 :385–470, 1906.
- [142] Mohamed Allali-Hassani, Odile Dusart, and Michel Mazet. Elimination de micropolluants par adsorption sur charbon actif dans l'eau : cas d'un tensioactif non ionique ; influence de co-adsorbats removal of non ionic surfactant from water onto activated carbon, influence of organic compounds. *Water Research*, 24(6) :699–708, 1990.
- [143] MJ Temkin and V Pyzhev. Recent modifications to langmuir isotherms. *ACTA PHYSICO-CHIMICA SINICA*, 12 :217–222, 1940.
- [144] MI Temkin and V Pyzhev. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta physiochim. URSS*, 12(3) :217–222, 1940.
- [145] Murat Kilic, Esin Apaydin-Varol, and Ayşe E Pütün. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues : Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Hazardous Materials*, 189(1) :397–403, 2011.
- [146] Maather F Sawalha, Jose R Peralta-Videa, Jaime Romero-Gonzalez, Maria Duarte-Gardea, and Jorge L Gardea-Torresdey. Thermodynamic and isotherm studies of

- the biosorption of cu (ii), pb (ii), and zn (ii) by leaves of saltbush (*atriplex canescens*). *Chemical Thermodynamics*, 39(3) :488–492, 2007.
- [147] Oualid Hamdaoui and Emmanuel Naffrechoux. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon : Part i. two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous materials*, 147(1) :381–394, 2007.
- [148] Raoul Zana and Jiding Xia. *Gemini surfactants : synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications*, volume 117. Crc Press, 2003.
- [149] Svenska Lagergren. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4) :1–39, 1898.
- [150] Yuh-Shan Ho and Gordon McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5) :451–465, 1999.
- [151] Walter J Weber and J Carrell Morris. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *The Sanitary Engineering Division*, 89(2) :31–60, 1963.
- [152] MJD Low. Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical Reviews*, 60(3) :267–312, 1960.
- [153] Rani Devi, Vijender Singh, and Ashok Kumar. Cod and bod reduction from coffee processing wastewater using avacado peel carbon. *Bioresource technology*, 99(6) :1853–1860, 2008.
- [154] AA Ahmad and BH Hameed. Reduction of cod and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon. *Hazardous materials*, 172(2) :1538–1543, 2009.
- [155] PK Singh, PB Deshbhratar, and DS Ramteke. Monitoring colour and cod removal capacity of soil and assessment of growth performance of crop growth with pa-

- per mill wastewater—a lysimeter study. *Chemical engineering journal*, 187 :1–9, 2012.
- [156] Ewa Lorenc-Grabowska, María A Diez, and Grazyna Gryglewicz. Influence of pore size distribution on the adsorption of phenol on pet-based activated carbons. *Colloid and interface science*, 469 :205–212, 2016.
- [157] Dengfeng Zhang, Peili Huo, and Wei Liu. Behavior of phenol adsorption on thermal modified activated carbon. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015.
- [158] S Rengaraj, Seung-Hyeon Moon, R Sivabalan, B Arabindoo, and V Murugesan. Agricultural solid waste for the removal of organics : adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Management*, 22(5) :543–548, 2002.
- [159] BH Hameed and AA Rahman. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Hazardous Materials*, 160(2) :576–581, 2008.
- [160] Pradeep Kumar, B Prasad, IM Mishra, and Shri Chand. Decolorization and cod reduction of dyeing wastewater from a cotton textile mill using thermolysis and coagulation. *Hazardous materials*, 153(1) :635–645, 2008.
- [161] Hakan Demiral and Cihan Güngör. Adsorption of copper (ii) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *Cleaner Production*, 2016.
- [162] Xu-Jin Gong, Wei-Guang Li, Duo-Ying Zhang, Wen-Biao Fan, and Xin-Ran Zhang. Adsorption of arsenic from micro-polluted water by an innovative coal-based mesoporous activated carbon in the presence of co-existing ions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102 :256–264, 2015.
- [163] Valentine Uwamariya. *Adsorptive removal of heavy metals from groundwater by iron oxide based adsorbents*. TU Delft, Delft University of Technology, 2013.

- [164] Kunquan Li and Xiaohua Wang. Adsorptive removal of pb (ii) by activated carbon prepared from spartina alterniflora : equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Bioresource Technology*, 100(11) :2810–2815, 2009.
- [165] Mohamed Djidel, Sofiane Labar, Fethi Medjani, and Imadeddine Bouafia. Etude des changements écologiques des zones humides en milieux désertiques en utilisant l'imagerie landsat et le sig. *Int J Environ Water*, 2(5) :81–87, 2013.
- [166] L Boudechiche, A Araba, A Tahar, and R Ouzrout. Etude de la composition chimique des noyaux de dattes en vue d'une incorporation en alimentation animale. *Livestock Res Rural Dev*, 21(5) :1–11, 2009.
- [167] PA Egwaikhide, EE Akporhonor, and FE Okieimen. Utilization of coconut fibre carbon in the removal of soluble petroleum fraction polluted water. *International Journal of Physical Sciences*, 2(2) :047–049, 2007.
- [168] Faouzia BENAMROUI. *Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture*. PhD thesis, Université Setif, 2015.
- [169] R Baccar, J Bouzid, M Feki, and A Montiel. Preparation of activated carbon from tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Hazardous Materials*, 162(2) :1522–1529, 2009.
- [170] Muthanna J Ahmed and Samar K Theydan. Optimization of microwave preparation conditions for activated carbon from albizia lebbeck seed pods for methylene blue dye adsorption. *Analytical and Applied Pyrolysis*, 105 :199–208, 2014.
- [171] Farida Kaouah, Salim Boumaza, Tarek Berrama, Mohamed Trari, and Zoubida Bendjama. Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by h 3 po 4 for the removal of basic red 46. *Cleaner Production*, 54 :296–306, 2013.

- [172] P Podkościelny, K Nieszporek, and P Szabelski. Adsorption from aqueous phenol solutions on heterogeneous surfaces of activated carbons—comparison of experimental data and simulations. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 277(1) :52–58, 2006.
- [173] Water Environmental Federation, American Public Health Association, et al. Standard methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association (APHA) : Washington, DC, USA*, 2005.
- [174] N Georgieva, Z Yaneva, and L Dospatliev. Ecological monitoring of the fresh waters in stara zagora region, bulgaria : I. quality analyses of nitrogen compounds contents. *Desalination*, 264(1) :48–55, 2010.
- [175] Sonya Dimitrova, Nadejda Taneva, Kapka Bojilova, Vesela Zaharieva, Svetlana Lazarova, Mariana Koleva, Rumen Arsov, and Tony Venelinov. Comparison of spectrophotometric methods using cuvette tests and national standard methods for analysis of wastewater samples. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*, 5(8) :482–488, 2013.
- [176] Jia Guo and Aik Chong Lua. Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation. *Materials chemistry and physics*, 80(1) :114–119, 2003.
- [177] N Chaouch, MR Ouahrani, S Chaouch, and N Gherraf. Adsorption of cadmium (ii) from aqueous solutions by activated carbon produced from algerian dates stones of phoenix dactylifera by h₃po₄ activation. *Desalination and Water Treatment*, 51(10-12) :2087–2092, 2013.
- [178] M Al Bahri, L Calvo, MA Gilarranz, and JJ Rodriguez. Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid : Application to the adsorption of diuron from water. *Chemical engineering journal*, 203 :348–356, 2012.

-
- [179] C Scherdel, G Reichenauer, and M Wiener. Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of n 2-sorption data by dr-, bet-and t-plot. *Microporous and Mesoporous Materials*, 132(3) :572–575, 2010.
- [180] Wladyslaw Rudzinski and Tomasz Panczyk. The langmuirian adsorption kinetics revised : a farewell to the xxth century theories ? *Adsorption*, 8(1) :23–34, 2002.
- [181] S Yu Elovich and GM Zhabrova. Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel : I. kinetics of the process. *J Phys Chem*, 13 :1761–1775, 1939.

ANNEXE A

Les materiales expérimentale

A.1 Préparation de charbon acif



FIGURE A.1: Etuve de séchage.



FIGURE A.2: Broyeur

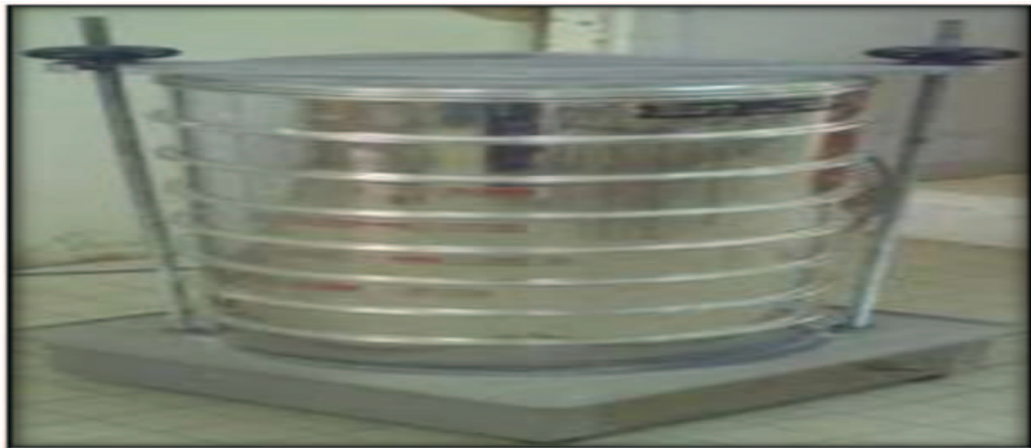


FIGURE A.3: Tamiseuse électrique.

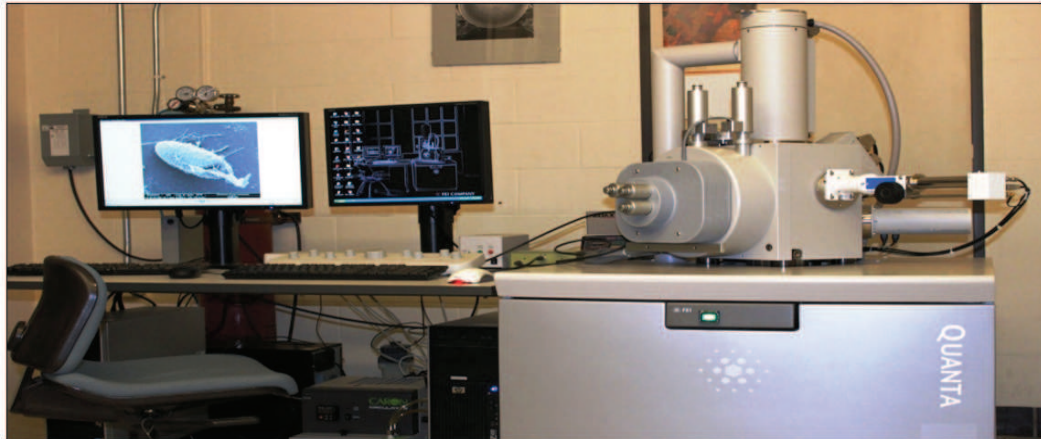


FIGURE A.4: Microscope électronique à balayage.



FIGURE A.5: Analyseur de surface Quantachrome Nova 3200.

A.2 Analyse des eaux usées après traitement par le charbon actif

On utilise les matériaux suivants pour le traitement des eaux usées de la région de Sidi Khouiled -ouargla :



FIGURE A.6: Spectrophotomètre DR 2800 et le thermostat LT200



FIGURE A.7: Flacon avec glacière de conservation et le DBO-mètre.

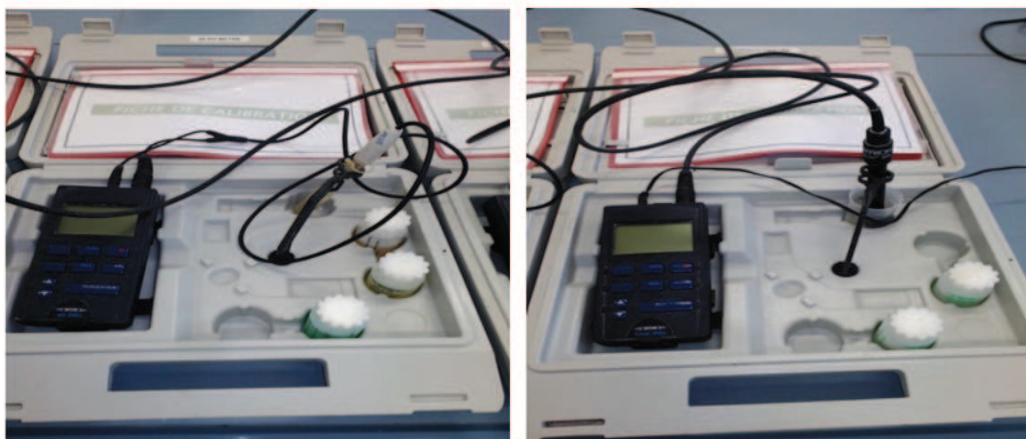


FIGURE A.8: PH-mètre et conductimètre.

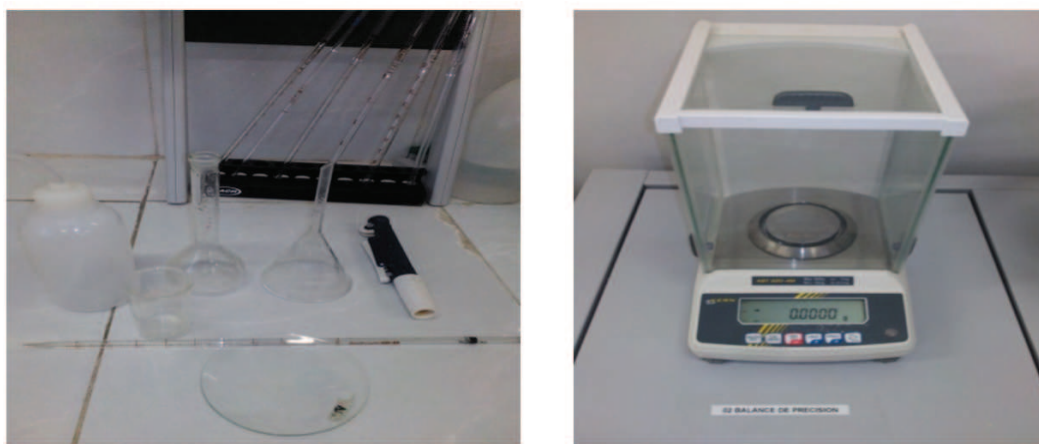


FIGURE A.9: Verreries utilisées et Balance électrique

Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. Influence de la variété de dattes.

Soutenue le 29 /01/2017 par

Belaid Ouahiba

Devant le jury composé de :

- Mr. Segni Laadjel	Professeur	U.K.M. Ouargla	Président
- Mr. Sekirifa Mohamed Lamine	M.C.A	U.K.M. Ouargla	Examineur
- Mr. Kahoul Fares	M.C.A	U.K.M. Ouargla	Examineur
- Mr. Merzougui Abdelkrim	M.C.A	U.M.K.Biskra	Examineur
- Mr. Nedjar Zohir	M.C.A	U.M.K.Biskra	Examineur
- Mr. Bebba Ahmed Abdelhafid	M.C.A	U.K.M. Ouargla	Rapporteur

Faculté des sciences appliquées

Département de génie des procédés

Thèse en vue de l'obtention d'un diplôme de doctorat (LMD)

Spécialité : génie des procédés et environnement

Résumé

Pour le but de valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique local, différentes charbons actifs de grandes surfaces spécifiques ont été préparées par l'activation chimique utilisant l'acide phosphorique H_3PO_4 à base de déchets végétaux 'noyaux de dattes' (Ghars et Mech Degla) des régions de Biskra et d'El-Oued du sud Algérien, ces charbon actifs ont été caractérisés par différentes techniques, les propriétés texturales sont déterminées par l'adsorption de N_2 à 77 K et la microscopie électronique à balayage MEB; la surface spécifique et le volume micropore optimales sont $1118.097 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $0.502 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ de variété Ghars du Biskra. Les fonctions de surfaces trouvées la méthode de Boehm ainsi que l'analyse élémentaire des charbons actifs a été effectué.

Le polluant organique (DCO) des eaux usées de la commune de Sidi Khouiled (Ouargla) a été éliminé par adsorption sur le charbon s actif CGB1, CGE1, CMB1. Dans les conditions opératoires optimales on trouve une capacité d'adsorption maximale de ce polluant 62.5 mg/g pour le CGB1. Les données expérimentales ont été bien décrits par l'équation d'équilibre isotherme de Langmuir type II qui donné une capacité d'adsorption 71.43 mg/g par apport les modèles de Freundlich et Temkin. La cinétique d'adsorption de DCO obéit au modèle cinétique de diffusion intra particulaire.

Mots clés: *noyaux des dattes, charbon actif, activation chimique, adsorption, DCO, isothermes.*

