



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Science et Génie d'environnement
Spécialité : Génie de l'environnement

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
BDIRINA Amel

Le : samedi 6 juillet 2019

La dégradation de la matière organique à phase aqueuse par un charbon actif issu des résidus agricoles

Jury :

Dr. AIDI Amel	MCA	Université de Biskra	Président
Dr. ALMI Sana	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr. FADEL Amar	MCA	Université de Biskra	Examineur

Remerciement

ALLAH merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pu être réalisé.

J'adresse mes remerciements à mon Encadreur Mme : *Dr Aidi Amel* pour ses conseils et de m'avoir guidé dans mon travail.

Mes remerciements spéciaux vont au *Dr Fadhel Amar* pour tous les conseils et les informations et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

J'adresse également mes vifs remerciements à *Dr. Laidi Djemoui*.

Il est pour moi un honneur de remercier *Dr. Almi Sana* d'avoir accepté de juger mon travail.

Je suis très reconnaissant à *Dr. Fadhel Amar*, pour l'honneur qu'il m'a fait en participant à ce jury.

Merci à toute ma famille et surtout *mes parents, mes frères et mes sœurs*.

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

J'adresse mes remerciements également à tous *membres de laboratoire* de chimie industrielle de l'université de Mohamed Khider de Biskra

Sommaire

<i>Remerciement</i>	
<i>Dédicace</i>	
<i>Liste des figures</i>	
<i>Liste des tableaux</i>	
<i>Introduction générale</i>	1
<i>Les Titres</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I : Généralité sur la pollution de l'eau par substance humique</i>	
I.1. Introduction	3
I.2.La Pollution de l'eau	3
I.2.1.La pollution origine industrielle	3
I.2.2.La pollution origine urbaine	4
I.2.3.La pollution Origine agricole	4
I.3.Les principaux types des polluants	4
I.4. Sources de la pollution	6
I.5.Généralité sur la pollution de l'eau par les substances humiques	6
I.5.1. Définition des substances humiques	7
I.5.2.L'origine et la formation	7
I.6 Les sources des substances humiques	11
I.6.1 Les substances humiques naturelles	12
I.6.2 Les substances humiques artificielles	12
I.7. Propriété physico-chimique	12
I.7.1. Structure et composition	12
I.8.Influences de substances humiques sur la santé et le sol	16
I.8.1.Influences sur la santé humaine	16

I.8.2. Influences sur le sol	16
<i>Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et le charbon actif</i>	
II.1. Introduction	17
II.2. Définition	17
II.3. Domaine d'application de l'adsorption	18
II.4. Nature de l'adsorption	19
II.4.1. Adsorption physique	19
II.4.2. Adsorption chimique	19
II.5. Étude du mécanisme d'adsorption	20
II.5.1. Étapes de l'adsorption	20
II.5.2. Cinétique d'adsorption	21
II.5.2.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergren	21
II.5.2.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre	21
II.5.2.3. Modèle basé sur la diffusion moléculaire (intra particule)	22
II.6. Isothermes d'adsorption	22
II.6.1. Classification des isothermes d'adsorption	23
II.6.2. Modèle d'isotherme d'adsorption	25
II.6.2.1. Modèle de Langmuir	25
II.6.2.2. Modèle de Freundlich	26
II.7. Facteurs influençant l'équilibre	28
II.8. Les adsorbants	29
II.8.1. Principaux types d'adsorbants	29
II.8.2. Les propriétés physiques des adsorbants	30

II.9. Charbons actifs	31
II.9.1. Microstructures du charbon actif	31
II.9.2. Texture du charbon actif	32
II.9.3. Propriétés chimiques	34
II.9.4. Types des charbons actifs	34
II.9.4.1 Charbon actif en poudre	34
II.9.4.2 Charbon actif en grain (CAG)	35
II.9.4.3 charbon actif en extrudé	35
II.9.5. Préparation du charbon actif	36
II.9.5.1. La carbonisation	37
II.9.5.2 .L'activation	37
<i>Chapitre III : Activation de charbon actif et rétention de SH</i>	
III.1. Les produits et les équipements utilisés	39
III.2. Préparation de charbon actif à partir des coques des noix	39
III.2.1. Préparation de la matière première	39
III.2.2. L'activation chimique par l'acide de citron	40
III.2.3. Lavage de charbon actif	41
III.4. Analyse structurale par spectroscopie IR-TF	42
III.5. Préparation de la solution mère de substance humique	44
III.5.1. Dosage des substances humiques	44
III.6. Description des essais d'adsorption de substance humique sur les charbons actifs	45
III.7. Etude de l'effet de différent volume de citron et la carbonisation sur le rendement d'adsorption pour le charbon actif	47
III.8. Optimisation des conditions opératoires d'adsorption de substance humique par le charbon actif extrait de coques de noix	48
III.8.1. Masse de charbon actif	48

III.8.2. Temps de contact	49
III.8.3. Vitesse d'agitation	50
III.8.4. Effet de la température	51
III.9. Détermination des isothermes d'adsorption pour le charbon actif extrait de coques de noix	52
III.9.1. Isothermes d'adsorption pour le charbon actif extrait de coques de noix	53
III.10. Modélisation de la cinétique d'adsorption	56
III.10.1. modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	56
III.10.2. modèle de la cinétique du pseudo- second ordre	57
Conclusion générale	59

LISTE DES FIGURES

<i>Chapitre</i>	<i>TITRE</i>	<i>Page</i>
<i>PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</i>		
<i>Chapitre I</i>	Figure I. 1 : voies des formations des substances humiques.	9
	Figure I.2 : Modèle structural des acides fulviques.	9
	Figure I.3 Modèle d'acide humique.	10
	Figure I.4 : Monomère constitutif des substances humiques.	14
	Figure I.5 : Modèle de structure des composés humiques.	15
	Figure I.6 : Modèles de structure de substances humiques: AH acide humique, AF acide fulvique.	15
	Figure I.7 : Schéma possible de la structure des substances humiques biomimétiques.	15
<i>Chapitre II</i>	Figure II.1 : Phénomène d'adsorption.	18
	Figure .II.2. : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur Un matériau microporeux.	20
	Figure. II.3 Typologie des isothermes.	25
	Figure II.4: Modèle d'adsorption de Langmuir.	26
	Figure II.5 : Modèle d'adsorption de multicouche.	27
	Figure II.6 : Une feuille de graphène	31
	Figure II.7 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif	32
	Figure II.8 : Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique.	33
	Figure II.9 : Modèle d'un fragment d'une surface de carbone actif oxydé	34

	Figure II.10 : charbon actif en poudre.	35
	Figure II.11 : charbon actif en grain.	35
	Figure II.12 : charbon actif en extrudé.	35
	Figure II.13 : Principes de fabrication des charbons actifs.	38
<i>PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE</i>		
<i>Chapitre III</i>	Figure III.1 : nettoyage de coques de noix.	40
	Figure III.2 : (a) broyage ; (b) tamisage de coques de noix.	40
	Figure III.3 : Lavage de charbon actif.	41
	Figure III.4 : Les échantillons de charbon actif fabriqué.	42
	Figure III.5 : Spectres IR de charbon actif extrait de coques de noix avant et après l'adsorption et les substances humiques.	43
	Figure III.6 : spectre visible de la substance humique étudiée (concentration en substance humique 100 mg/l).	44
	Figure III.7 : Courbe d'étalonnage de la substance humique.	45
	Figure III.8 : Le procédé d'agitation.	46
	Figure III.9 : procédé de séparation solide-liquide (filtration).	46
	Figure III.10 : (a) l'effet de différent volume de citron sur l'adsorption de substances humiques et(b) sur le rendement d'adsorption.	48
	Figure III.11 : (a)Influence de la masse du charbon actif sur l'adsorption de substances humiques et (b) sur le rendement d'adsorption.	49

	<p>Figure III.12 : (a)Variation de la concentration résiduelle de substance humique en fonction du temps de contact et (b)le rendement d'élimination de substance humique en fonction de temps de contact.</p>	50
	<p>Figure III.13 : (a) Suivi de la concentration résiduelle de substance humique en fonction de la vitesse d'agitation et (b) le Rendement d'élimination de substance humique en fonction de la vitesse d'agitation.</p>	51
	<p>Figure III.14 : (a)Variation de la concentration résiduelle de substance humique en fonction de la température et (b) le Rendement de l'adsorption de la substance humique en fonction de la température.</p>	52
	<p>Figure III.15 : présentation du modèle de Freundlich.</p>	54
	<p>Figure III.16 : Présentation de modèle de Langmuir.</p>	55
	<p>Figure III.17 : modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre.</p>	56
	<p>Figure III.18: modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.</p>	57

LISTE DES TABAEUX

<i>Chapitre</i>	<i>Tableaux</i>	<i>Page</i>
<i>PARTIE I : ETUDE IBLIOGRAPHIQUE</i>		
<i>Chapitre I</i>	Tableau I.1: Origines et natures de différentes sources de pollution du milieu aquatique.	6
	Tableau I.2 : classification et propriété générales des substances humiques.	11
	Tableau I.3 : Composition élémentaire (%) des acides humiques et fulviques de sol.	13
	Tableau I.4 : Composition élémentaire et groupe fonctionnel oxygéné de l'humine comparé aux acides humiques.	13
	Tableau I. 5 : Caractéristiques des substances humiques.	14
<i>Chapitre II</i>	Tableau II.1 : Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	19
	Tableau II.2: caractéristiques des principaux adsorbants industriels.	30
	Tableau II.3 : Propriétés physiques de quelques adsorbants.	30
	Tableau II.4 : Principales caractéristiques du charbon activé.	36
	Tableau II.5 : Les avantages et les inconvénients du CAP et du CAG.	36
<i>PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE</i>		
<i>Chapitre III</i>	Tableau III.1 : différents volumes de l'acide de citron pour l'activation chimique.	41
	Tableau III.2: Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF.	43

	Tableau III.3 : Résultat de l'étalonnage de la substance humique.	45
	Tableau III.4 : Résultats pour le tracé l'isotherme de Freundlich.	53
	Tableau III.5 : Résultats pour le tracé l'isotherme de Langmuir.	55
	Tableau III.6 : paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.	55
	Tableau III.7 : résultats relatifs aux modèles cinétique de pseudo-second ordre.	58

INTRODUCTION GENERALE

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles, et par l'évolution climatique, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance [1].

La croissance alarmante de la pollution des eaux par des matières diverse, organiques ou non : pesticides, détergents, métaux lourds et d'autres substances toxiques, représente un réel danger pour la flore et la faune aquatiques et cause de sérieux problèmes à l'humanité[2].

Dans les eaux superficielles, environ 90 % du carbone organique total est sous forme dissoute. Les substances humiques, composés organiques naturels macromoléculaires issues de la polymérisation de composés liés aux processus de dégradation biologique et d'oxydation chimique de déchets végétaux et animaux, représentent en moyenne 30 à 50 % du carbone organique dissous [3].

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution[4].

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles. L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux [5].

Dans ce contexte, les travaux qui font l'objet de notre mémoire portent sur l'évaluation et l'optimisation des rendements d'élimination des substances humiques sur un charbon actif préparée à partir de déchets de l'agriculture (coques de noix).

Introduction Générale

Pour aboutir à notre objectif, le travail que nous allons présenter sera structuré ainsi :
Par une introduction générale et trois chapitres suivis par une conclusion générale.

Le premier chapitre, concerne une étude bibliographique, dans laquelle on a introduites toutes les définitions et les notions générales sur les substances humiques et la pollution de l'eau.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption et et les différentes méthodes de fabrications de charbon actif.

Dans le troisième chapitre de ce travail, nous présenterons tout d'abord la description du mode de synthèse de charbon actif à base de coques de noix par la méthode d'activation chimique puis nous avons faire une optimisation des conditions opératoires d'adsorption. Ainsi que détermination des isothermes d'adsorption et l'étude de cinétique d'adsorption.

Enfin, nous exposons la conclusion générale de cette étude où nous résumons l'essentiel de nos résultats.

Chapitre I

*Généralité sur la pollution
de l'eau par substance
humique*

I.1. Introduction

Avec le développement industriel, les problèmes de pollution de l'eau ont pris un tour d'abord régional puis continental et désormais, maintenant, il est mondial. Une grande quantité d'eau est polluée par les usages industriels, agricoles ou encore domestiques. L'industrie utilise de grandes quantités d'eau mais le principal problème tient à ce que la majeure partie de cette eau retourne à la nature, polluée car chargée de déchets, de produits chimiques et de métaux lourds. Plus de 85% de l'eau consommée par l'industrie sont retournés à la nature sous forme d'eau usée. Des évaluations récentes ont permis de rapporter que les principaux polluants de l'eau sont les effluents d'égout, les nutriments, les métaux toxiques rejetés par les industries en activité et surtout les installations minières abandonnées ainsi que les produits chimiques utilisés dans l'industrie et en agriculture [6].

I.2. La Pollution de l'eau

On appelle pollution de l'eau toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif sur les êtres vivants la consommant. En d'autres termes, c'est l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et à la flore aquatique, de porter atteinte à l'agrément des sites ou de gêner toute autre utilisation normale des eaux.

Les eaux polluées sont en général le sous-produit d'une utilisation humaine [7]. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [8].

I.2.1. La pollution origine industrielle

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du process industriel.

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- Des matières organiques et des graisses provenant des abattoirs, industries agro-alimentaires, etc. ;
- Des hydrocarbures issus des industries pétrolières, transports, etc. ;
- Des métaux provenant des traitements de surface, métallurgie, etc. ;

- Des acides, bases, produits chimiques divers produits par les industries chimiques, les tanneries, etc. ;
- Des eaux chaudes issues des circuits de refroidissement des centrales thermiques, etc.

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera les industries agro-alimentaires, papetières, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc. [9].

I.2.2.La pollution origine urbaine

Elles comprennent les eaux usées provenant des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont essentiellement porteuses de pollution organique. Elle se répartissent en eaux ménagères ,qui ont pour origine les salles et les cuisines ,et sont généralement charge de détergents, de graisses ,de solvants de débris organique ,etc.et en eaux "vannes".ces dernières sont des rejets des toilettes ,chargés des diverses matières organique azotées ou non et de germes fécaux.les eaux usées urbaines comprennent aussi une autre catégorie d'eau ,elle est formée des eaux de ruissellement, générées par les eaux pluviales notamment des périodes orageuses, l'eaux de pluie se charge d'impuretés au contact de l'air (fumées industrielles),puis ,en ruisselant ,des résidus déposes sur les toits et les chaussées Des villes (huiles de vidange, carburants de pneus, métaux lourds ...)[2] .

I.2.3.La pollution Origine agricole

Ce type de pollution s'intensifie depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation. Les pollutions d'origine agricole englobent à la fois celles qui ont trait aux cultures (pesticides et engrais) et à l'élevage (lisiers et purins). Néanmoins, le problème de la pollution agricole est un peu différent, dans la mesure où cette source de pollution n'arrive qu'indirectement à la station. C'est le cas en particulier des engrais et pesticides qui passent d'abord à travers les milieux naturels (nappes phréatiques, rivières...). C'est aussi le cas des déchets solides issus des industries agro-alimentaires et des concentrations des élevages qui entraînent un excédent de déjections animales (lisiers de porc, fientes des volailles...) par rapport à la capacité d'absorption des terres agricoles ; celles-ci, sous l'effet du ruissellement de l'eau et de l'infiltration dans le sous-sol, enrichissent les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés et constituent aussi une source de pollution bactériologique [10].

I.3.Les principaux types des polluants

Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates) provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques, mobilisent également l'attention des Acteurs

impliqués dans la gestion de l'eau. Ils posent en effet des problèmes, tant au niveau de la dégradation de l'environnement résultant d'un envahissement par les végétaux (Eutrophisation...), que des complications qu'ils engendrent lors de la production de l'eau potable.

Les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, etc.) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine.

Les hydrocarbures peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités : rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents domestiques.

Les composés organiques de synthèse (produits Phytosanitaires) s'est accrue au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de Pesticides dans certaines ressources complique, comme dans le cas des nitrates, les Processus de production de l'eau potable. Par ailleurs, ces substances peuvent s'accumuler au fil de la chaîne alimentaire.

Les acides organiques et leurs dérivés représentent une gamme étendue de Substances. Dans l'industrie chimique, on les utilise pour la fabrication de produits Chimiques de presque toute nature. Les acides organiques étant de structure variée, leur action toxique revêt des formes diverses. Ce sont en général des irritants primaires, L'intensité de leur action étant déterminée en partie par la dissociation de l'acide et sa Solubilité dans l'eau. Certains peuvent causer de graves lésions tissulaires, similaires à celles provoquées par les acides minéraux forts. Ils peuvent avoir également une action sensibilisatrice.

Les matières organiques fermentescibles (MOF) constituent, de loin, la première Cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) sont notamment issues des effluents domestiques, mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires, en particulier). La première conséquence de cette pollution réside dans l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien compréhensibles sur la survie de la faune [8].

I.4. Sources de la pollution

Le milieu aquatique est la cible de contamination par le rejet des effluents pollués (Activités humaines, industrielles, urbaines ou agricoles), induisant différentes formes de pollution ; la pollution physique, chimique et biologique (**Tableau I.1**) [11].

Tableau I.1: Origines et natures de différentes sources de pollution du milieu aquatique

Type de pollution	Nature	Origines
Physique	Rejets d'eau chaude	Centrales thermiques, nucléaires
	M.E.S. (matières en suspension)	Rejets urbains, érosion des sols
chimique	Matière organique	Effluents domestiques, agricoles, agroalimentaires
	Fertilisants (nitrate, phosphate)	Agriculture, lessives
	Métaux (Cd, Pb, Hg, Al, As...)	Industrie, agriculture, déchets
	Pesticides (insecticides, herbicides, Fongicides)	Industrie, agriculture
	Organochlorés (PCB, solvants)	Industries
	Composés organiques de synthèse	industries
	Détergents	Effluents domestiques
	Hydrocarbures	Industrie pétrolière, transports
Biologique	Bactérie, virus, champignons...	Effluents urbains, agricoles

I.5. Généralité sur la pollution de l'eau par les substances humiques

Les eaux de surface contiennent des matières organiques et minérales provenant soit de la vie végétale et animale soit de la chimie de synthèse organique ou minérale [12].

Les eaux de surface qui alimentent les usines de production d'eau potable contiennent, à des concentrations très différentes, des composés organiques dont une quantité non négligeable en substances humiques.

Ces substances doivent être éliminées au maximum afin de prévenir les problèmes de qualité liés essentiellement à la formation de sous-produits organohalogénés potentiellement toxiques [13].

Dans le domaine des matières organiques naturelles, les substances humiques, composées principalement d'acides humiques et fulviques, occupent une très grande part. Elles sont responsables de la coloration de l'eau, possèdent des propriétés d'échangeurs d'ions et des propriétés de complexation. Elles peuvent être un véhicule pour la plupart des substances toxiques (métaux lourds, pesticides...), participent également à la corrosion du système de distribution et au colmatage des résines et des membranes. Ces substances peuvent

générer une toxicité chronique (effet mutagènes et cancérogènes), et s'ils sont formes, ils sont difficilement éliminables [12].

En Algérie, le matériel humique peut représenter une part importante de la charge organique des eaux superficielles, notamment dans le cas d'eaux de barrage (60 à 90% du COT de ces eaux).

I.5.1. Définition des substances humiques

Les Substances Humiques (SHs), omniprésentes dans les sols et les eaux naturelles, représentent 40 à 60% du carbone organique dans les milieux naturels et sont considérées comme représentatives de la matière organique naturelle. De nombreuses définitions ont été proposées pour tenter de définir ces SHs. Comme l'a souligné MacCarthy (2001), le terme substances humiques désigne une catégorie de composés naturels extraits des sols, des sédiments ou des eaux naturelles, et qui résultent de la décomposition de résidus animaux ou végétaux. ces mélanges de plusieurs milliers de substances organiques naturelles, biogéniques et hétérogènes peuvent être caractérisés par leur couleur jaune à noire, leur haut poids moléculaire, et leur caractère réfractaire. les SHs ne sont pas constituées de molécules de haut poids moléculaires, et de nombreuses études plus récentes par spectrométrie de masse sont venues étayer ce point de vue.

Les SHs sont définies de manière opérationnelle, sur la base de leur solubilité en milieu aqueux :

- L'humine est insoluble quel que soit le pH,
- Les Acides Humiques (AHs) précipitent à $\text{pH} < 2$,
- Les Acides Fulviques (AFs) sont solubles quel que soit le pH.

Les limites entre ces différentes fractions n'ont pas été clarifiées du point de vue de leurs structures chimiques. En effet, étant donné le nombre de processus impliqués dans la formation des SHs, chaque fraction est constituée de plusieurs milliers de molécules très hétérogènes en termes de nature, de structure et de réactivité des groupes fonctionnels, et il paraît compliqué d'en donner une description structurale [14].

I.5.2.L'origine et la formation

Les SH constituent une famille chimique complexe. Présentent dans tous les écosystèmes, les SH représentent la majeure partie du carbone organique globalement distribué dans les environnements aquatiques et terrestres. Elles se retrouvent dans les sols, les sédiments et les eaux naturelles. 60 à 70% du carbone du sol se trouvent dans les SH . Elles constituent des mélanges très complexes de MO hétérogènes de couleur jaune à noire,

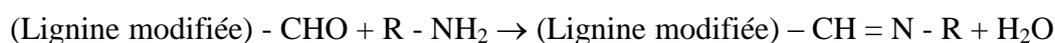
de composition mal définie et variable, de caractère acide, partiellement aromatiques, difficilement dégradables dans les conditions thermodynamiques où elles se trouvent, présentant une large gamme de masses molaires (poids moléculaire élevé, de quelques centaines à plusieurs dizaines de milliers de daltons) ; ce sont des poly-électrolytes, hydrophiles, renfermant des cavités hydrophobes et des radicaux libres et susceptibles de former des suspensions colloïdales.

Les SH peuvent avoir des origines très diverses. Elles peuvent provenir de toute MO d'origine animale, végétale ou bactérienne. Ceci inclut par exemple les fumiers et les composts, les boues d'épuration ou les lixiviats d'ordures ménagères. Par ailleurs, il est possible de fabriquer des SH artificielles par action d'une base ou d'un acide, le plus souvent à chaud, à partir d'un grand nombre de produits végétaux riches en composés ligno-cellulosiques le plus souvent des résidus de récoltes (pailles, tiges de maïs etc.). Le point commun à toutes les SH, indépendamment de leurs origines, est la complexité de leurs structures, ce qui ne permet pas de les rattacher à aucune des classes biochimiques habituelles [15].

Les substances humiques résultent de mécanismes d'humification ou de genèse complexes impliquant une variété de réactions chimiques et de procédés de transformation biologiques.

Les théories citées dans la littérature font intervenir la lignine, les composés phénoliques ou les polysaccharides dans la formation des SH en systèmes naturels (Figure I. 1) :

- théorie de la lignine (voie 1) : la lignine est un bio-polymère difficilement biodégradable. Une fois modifiée partiellement par les micro-organismes, elle s'associe à des protéines synthétisées par ceux-ci pour former des SH selon la réaction suivante :



Cette théorie se base sur l'existence de propriétés communes entre la lignine et les acides humiques telles que la solubilité en milieux alcalins, la présence de fonctions acides, des groupes méthoxyles et la faible dégradabilité;

- théorie des poly phénols (voie 2) : les poly phénols, provenant de la dégradation de la lignine et de synthèses dues à des micro-organismes, sont oxydés en quinones par des poly phénoloxydases. Par la suite, leur polymérisation ou association à des acides aminés ou des peptides conduisent à la formation d'AF puis d'AH.

- théorie de condensation amine-sucre (voie 3) : l'addition d'un groupement aminé à un groupement aldéhyde d'un sucre réducteur forme une glycosylamine-N substituée. Selon cette théorie, les sucres et les acides aminés issus du métabolisme microbien et de la dégradation des matières organiques se polymérisent par condensation pour former les SH [16].

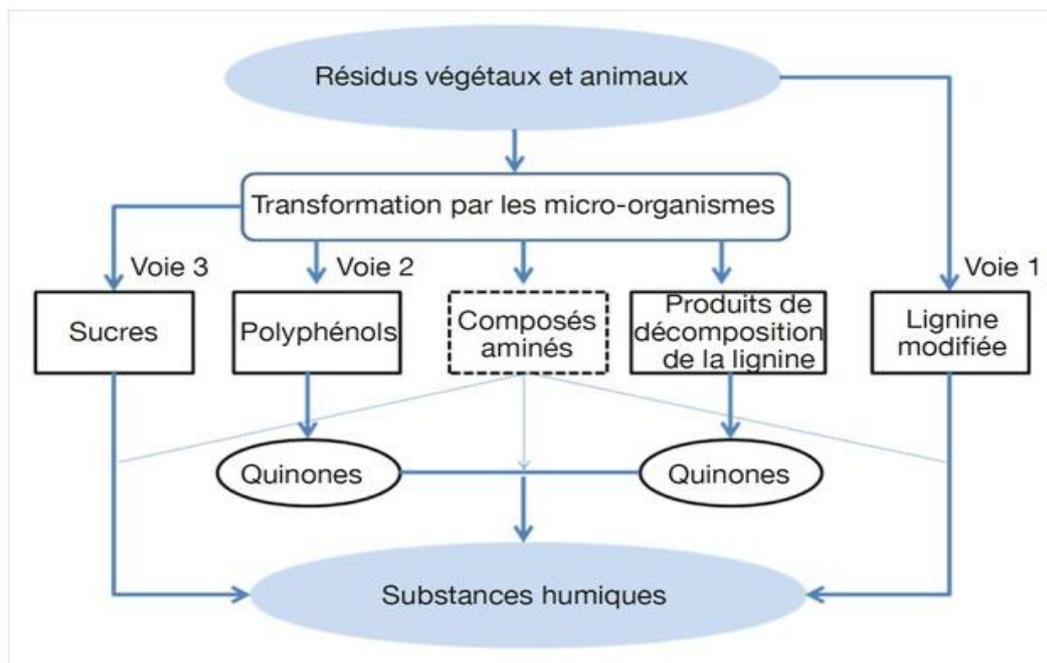


Figure I. 1 : voies des formations des substances humiques

Les acides fulviques (AF) : ils sont solubles dans l'eau à tout pH, possèdent une faible masse moléculaire (1000-10000 Da), et sont plus polaires que les acides humiques (Davies & Ghabbour, 2001). Les AF sont des électrolytes organiques naturels capables d'équilibrer et de stimuler les propriétés biologiques des plantes. Ils aident grandement à l'assimilation des nutriments et au passage des microéléments à travers les membranes cellulaires. Les AF, représentent moins de 35 % du carbone organique total (COT) dans l'environnement selon [17].

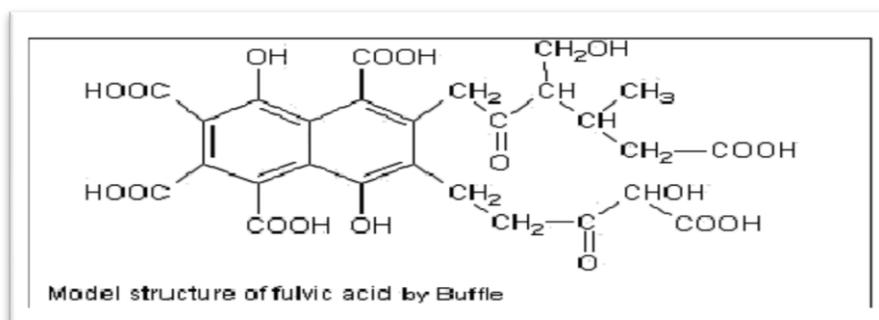


Figure I.2 : Modèle structural des acides fulviques [5].

Les acides humiques (AH) : constituent l'une des fractions les plus importantes de l'humus.

Les AH sont susceptibles d'être présent dans l'eau naturelle, mais sont essentiellement solubles en milieu basique et précipitent en milieu acide ($\text{pH} \leq 2$). Les AH sont des composés de haut poids moléculaire (10000-100000 Da), chargés négativement, de couleur noire à brun foncé. Ils proviennent en partie de la polycondensation des acides fulviques. Ils jouent un rôle important en agriculture, industrie, environnement et en biomédecine (Ni Nyoman & Pandit

B., 2008), [17]

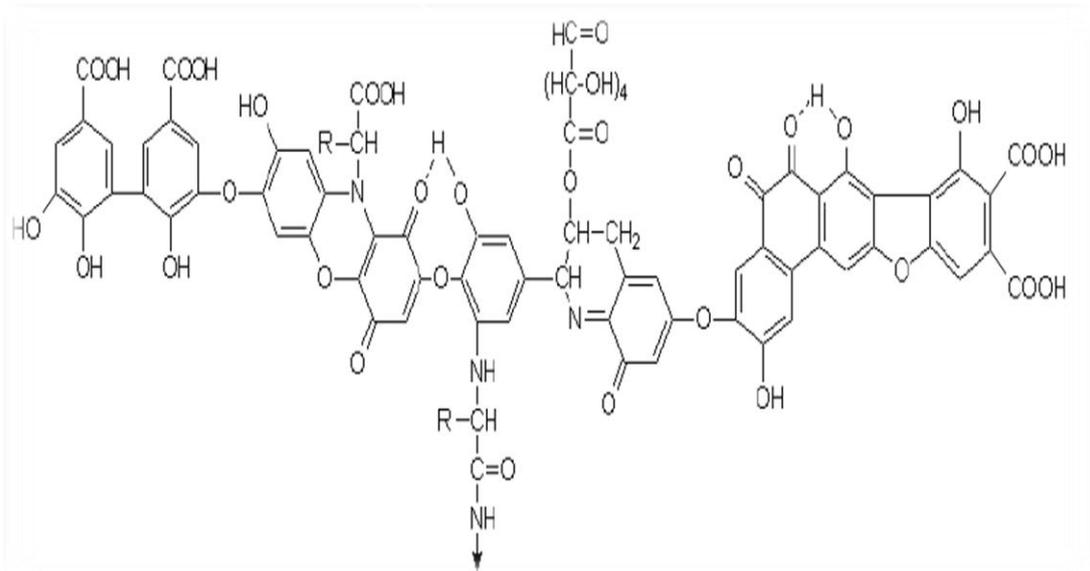


Figure I.3 Modèle d'acide humique [18]

- Les acides humiques «**jeunes**» peu polymérisés et proches des acides fulviques sont des composés qui résistent moins à la biodégradation microbienne. Ils sont « bruns » et résultent de la polymérisation rapide de composés hydrosolubles par oxydation enzymatique. Les acides humiques « jeunes » offrent un «turnover» (renouvellement) du carbone relativement rapide.
- Les acides humiques «**évolués**» sont de grosses molécules, à noyau phénolique très important par rapport aux chaînes latérales et de couleur «grise». Leur liaison avec les argiles est très intime. Ces macromolécules sont résistantes à la biodégradation microbienne. Ceci explique «l'âge moyen» mesuré au 14c° très élevé de l'humus des sols qui est riche en acides humiques. Les principales propriétés des acides fulviques et humiques sont récapitulées dans le (**tableau I.2**) [5].

Tableau I. 2 : classification et propriété générales des substances humiques

Acide Fulvique		Acide Humique	
Acide Crenique	Acide apocrenique	AH bruns	AH Gris
Jaune clair	Marron jaune	Marron foncé	Noir-gris
— Augmentation du degré de polymérisation —>			
2 000	Augmentation de la masse moléculaire		—> 300 000
45 %	Augmentation du taux de carbone		—> 62 %
48 %	Diminution du taux d'oxygène		—> 30 %
1400	Diminution de l'acidité		—> 500

- La masse moléculaire est en g/mol
- L'acidité est en mol/kg

Les humines : fractions insolubles en solutions aqueuses à tout pH, les humines sont des constituants mal connus et le nombre de publications les concernant est réduit. La principale raison tient aux très grandes difficultés de leur étude. Comment étudier une substance que l'on ne peut pas ou incomplètement isoler ? Il s'agit pourtant d'un constituant important à la fois par la masse de carbone organique qu'il représente et par son rôle dans la bio géochimie du carbone [17].

I.6. Les sources de substances humiques

Il existe de nombreuses sources de substances humiques qui diffèrent par leur genèse et leur composition. Les différents types de substances humiques conservent une nature de macromolécules carbonées à dominante aromatique, plus ou moins substituées et liées à des fonctions aminées, des chaînes glucidiques et aliphatiques. La distinction entre les différentes sources s'effectue selon leur processus de formation qui peut être soit naturel soit artificiel. Dans chaque cas, l'intervention de l'homme dans l'obtention des molécules humiques peut varier, de la simple extraction au contrôle du procédé.

I.6.1. Les substances humiques naturelles

Les substances humiques naturelles sont issues des processus de formation naturels faisant intervenir des transformations chimiques et microbiologiques. Elles se retrouvent dans les sols, dans des formations géologiques spécifiques comme les tourbières, les dépôts de lignines ou dans les produits de transformation de la matière organiques par l'homme tels que les fumiers ou le compostage. L'intervention de l'homme est généralement limitée à la suite d'extraction des matières humiques (sols, tourbes, léonardien) mais peut apparaître dans le contrôle du procédé de fabrication (compostage).

I.6.2. Les substances humiques artificielles

Les substances humiques artificielles sont issues de procédés de fabrication entièrement contrôlés par l'homme. Des transformations biochimiques effectuées sur des matières carbonées peuvent produire des matières humiques appelés substances humiques. Ces processus correspondent à des dégradations contrôlées de substrat organiques par voie microbienne. Ils sont réalisés en bioréacteur avec un mélange de souches défini et ne correspondant pas à la variabilité présente dans le milieu nature [19].

I.7. Propriété physico-chimique

Forme des substances humiques dans l'eau :

Les matériaux humiques en tant que groupe sont trouvés dans les environnements aqueux dans une variété de formes et d'associations:

- SH libres : se compose des formes solubles ou insolubles du matériel humique.
- SH complexées : est chimiquement lié aux métaux ; d'autre espèce inorganique telle que le phosphate, ou des molécules organiques. Peuvent être complexé est en solution ou en forme particulaire.
- SH collées aux surfaces : est chimiquement collé sur d'autres solides tels que les minerais ou l'argile de fer et oxydes d'aluminium. Dans ce cas la surface du matériel inorganique est changée de sorte que ses propriétés chimiques soient déterminées en grande partie par l'enduit organique [20].

I.7.1. Structure et composition

- **composition**

La composition des substances humiques est donnée par les teneurs en groupements fonctionnels, groupements azotés (amine primaire, imine, etc), groupements oxygénés aliphatiques (acides, aldéhydes, Cétones, etc) et groupements oxygénés aromatiques (phénol,

quinone, etc). La formule chimique moyenne serait pour les acides humiques $C_{10}H_{12}O_5N$ et pour les acides fulviques $C_{12}H_{12}O_9N$ (STEVENSON, 1982). Le rapport O/C est environ 0,5 pour les acides humiques et 0,7 pour les acides fulviques. Cette relative richesse en oxygène des acides fulviques par rapport aux acides humiques est due à un plus grand nombre de fonctions COOH et à une plus grande abondance d'hydrates de carbone. Leur composition élémentaire est présentée dans le (**tableau I.3**) [21].

Tableau I.3 : Composition élémentaire (%) des acides humiques et fulviques de sol [18]

Elément	Acides humiques	Acides fulviques
C	53,8-58,7	40,7-50,6
O	32,8-38,3	39,7-49,8
H	3,2-6,2	3,8-7,0
N	0,8-4,3	0,9-3,3
S	0,1-1,5	0,1-3,6

Le (**tableau I.4**) compare la composition élémentaire et la teneur en groupes fonctionnels oxygénés d'acides humiques et d'humine d'après

Tableau I.4 : Composition élémentaire et groupe fonctionnel oxygéné de l'humine comparé aux acides humiques [18].

Elément	Acides humiques	Humine
	Composition élémentaire	
C	57,30	55,90
O	34,40	32,80
H	5,05	5,75
N	2,80	4,85
S	0,60	0,75
Groupe fonctionnel oxygéné		Teneur cmole/kg
COOH	788	545
OH phénolique	368	320
OH alcoolique	422	225
CO	233	-

Les proportions relatives de ces groupements (carboxyliques, phénoliques, alcooliques, éoliques, quinones et hydrox quinones) influent directement sur les caractéristiques des fractions humiques et fulviques (**tableau I.5**). La différence de

composition des acides humiques peut s'interpréter par la détermination d'un taux d'humification caractérisant la réactivité chimique des substances (Barancikova, 1997) [16].

Tableau I. 5 : Caractéristiques des substances humiques [19]

	Acides fulviques	Acides humiques
Couleur	Jaune	brun
Degré de polymérisation	faible	élevé
Poids moléculaire (Da)	< 1000	300 000
Carbone	45 %	62 %
Oxygène	48 %	30 %
Acidité échangeable	1400	< 500
Degré de solubilité	élevé	faible

• Structure

Le modèle de Schnitzer (1978) présente un motif structural élémentaire constitué d'un monomère aromatique substitué par différents radicaux (**figure I.4**) [19].

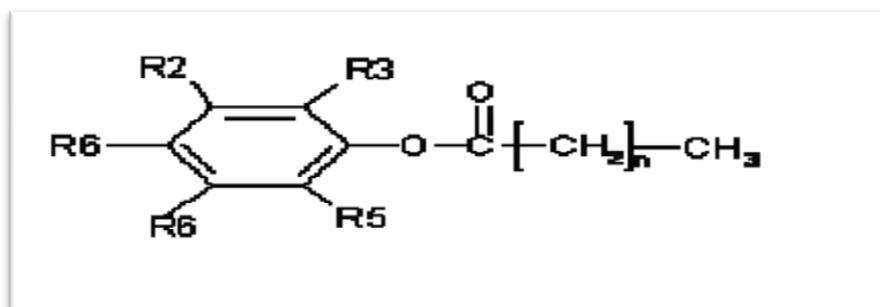


Figure I.4 : Monomère constitutif des substances humiques

n compris entre 10 et 15

R1 : COOH, COCH₃ ou OH

R2 : H, OH ou COOH

R3 : H, OH, OCH₃ ou COOH

R5 : H, OH ou OCH

R6 : H ou COO⁻CH₃

La représentation d'Andreux (1994) permet de comparer la structure des acides humiques et fulviques. Elle propose une structure globale des substances humiques avec un noyau central aromatique et sur lequel sont fixées des chaînes latérales aliphatiques ramifiées (**figure I.5**) [19].

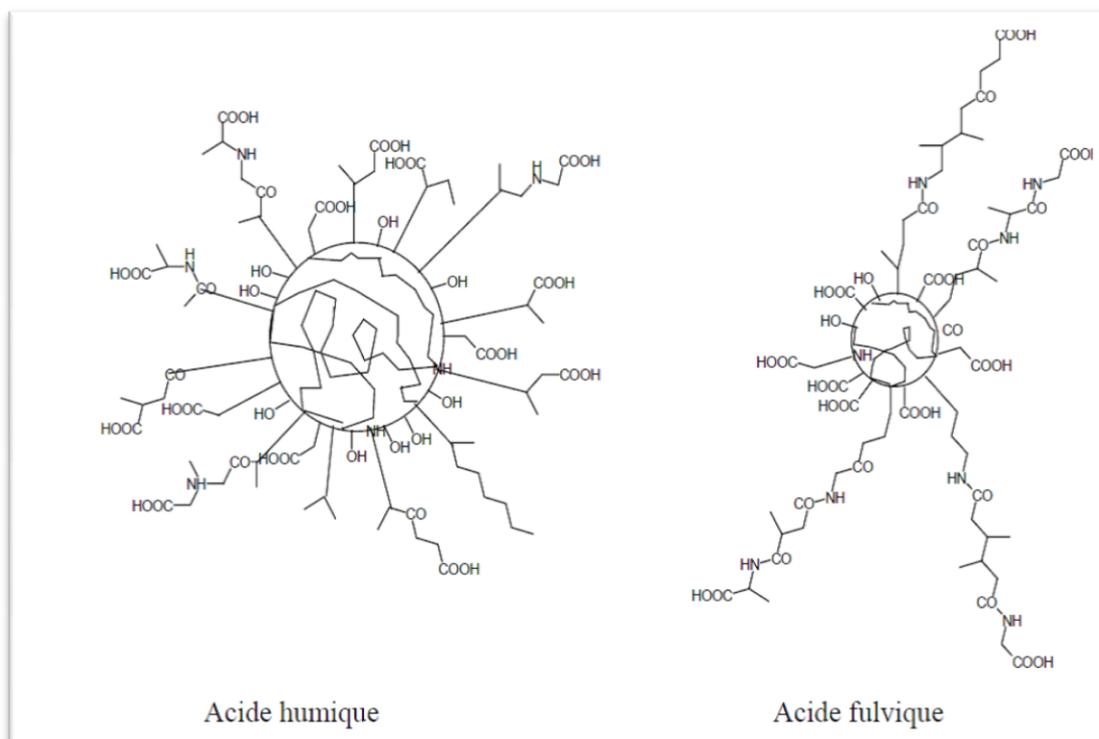


Figure I.5 : Modèle de structure des composés humiques

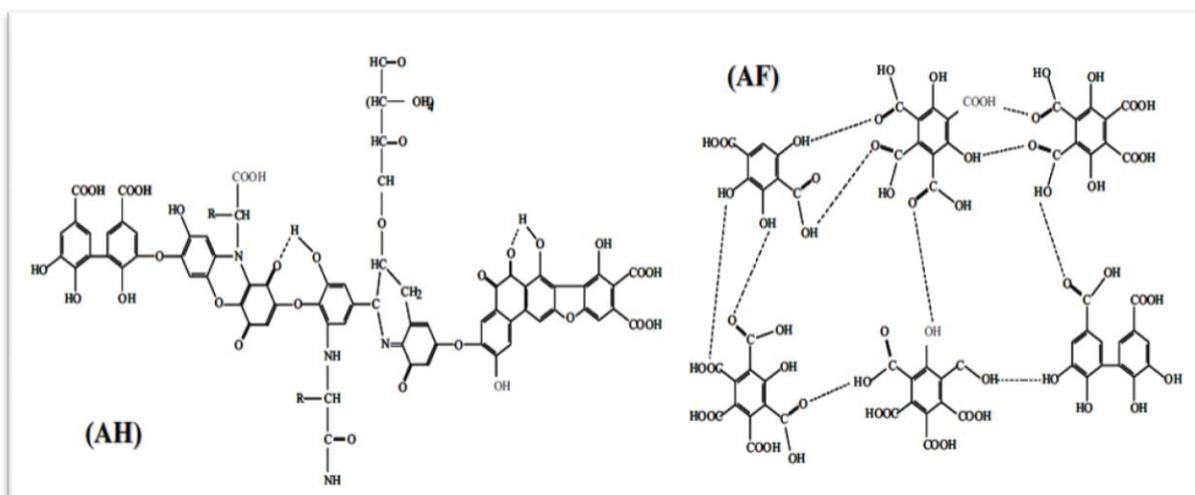


Figure I.6 : Modèles de structure de substances humiques: AH acide humique, AF acide fulvique [19]

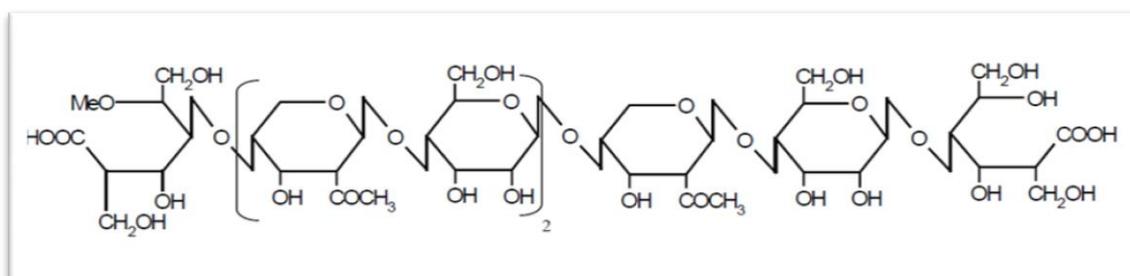


Figure I.7 : Schéma possible de la structure des substances humiques biomimétiques [19].

I.8.Influences de substances humiques sur la santé et le sol

I.8.1.Influences sur la santé humaine

Dans les stations de traitement d'eaux potable, des travaux admettent généralement que 60 à 90 % des substances humiques sont éliminées par la coagulation floculation et par adsorption sur différents matériaux. Quant à la chloration, une attention particulière a été portée à l'incidence de cette étape sur les substances humiques. En effet, (Rook, 1974)ait découvert que la réaction du chlore avec les substances humiques que ce soit fulviques ou humiques pouvaient conduire à la formation de composés organohalogénés, notamment de trihalométhane.L'ozone, oxydant plus puissant, va transformer les substances humiques en molécules plus simples, plus oxygénées entraînant la libération des composés fixés sur le noyau (acides aminés, pesticides, ...). Afin de compléter l'élimination des substances humiques des eaux de surface, certains auteurs ont étudié leur adsorption sur charbon actif et sur d'autres matériaux adsorbants (argiles, la goethite le Kaolin et l'alumine activée, etc.) [5].

I.8.2.Influences sur le sol

Les substances humiques influent sur la fertilité du sol en améliorant sa structure, en augmentant l'activité biologique, la disponibilité des nutriments et en complexant les métaux toxiques.

Les substances humiques possèdent un rôle essentiel dans les écosystèmes. Elles limitent les variations environnementales du sol (pollutions, exportations d'éléments, fluctuations de pH,...) et contribuent à la croissance des plantes par leurs effets sur les propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol [19].

Chapitre II

*Généralité sur l'adsorption et
le charbon actif*

II.1. Introduction

Les méthodes de traitement des eaux sont nombreuses et variées. Mais l'une des techniques les plus efficaces reste l'adsorption de polluants par des matériaux poreux. Le charbon actif est de loin le matériau poreux le plus utilisé. Dans cette décennie, de nombreuses études ont été faites sur la transformation de déchets solides en matériaux poreux, et surtout en charbon actif [22].

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [5].

II.2. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très Grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est Essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus Les molécules d'un fluide (solide, gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules de gaz, ions métalliques, molécules organiques... etc.

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure Microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Ce Sont soit de nature organique soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants: argile, charbon actif, gel de silice...etc. [23].

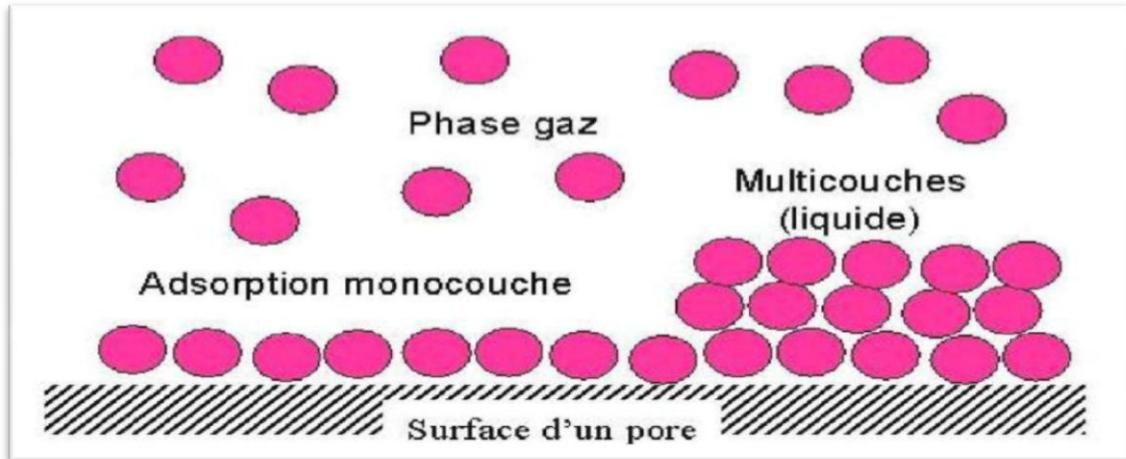


Figure II.1 : Phénomène d'adsorption [24]

II.3. Domaine d'application de l'adsorption

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir:

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse [5].

II.4. Nature de l'adsorption

La nature des liens entre l'adsorbant et la substance adsorbée, et la grandeur de l'énergie mise en jeu ont permis de distinguer deux types d'adsorption [22] suivant la nature des liaisons entre le substrat adsorbé et le solide : la physisorption (adsorption non spécifique), où les forces entre les molécules adsorbées et le solide sont du type de van der Waals (forces électrostatiques), au cours de laquelle les molécules et le solide établissent des liaisons covalentes ou ioniques pour créer une nouvelle espèce chimique en surface [26].

II.4.1. Adsorption physique

Dans la physisorption, il n'y a pas de transfert d'électrons. Elle n'est pas spécifique et peut être multicouche. L'adsorption physique est généralement réversible car l'énergie mise en cause est faible, (de l'ordre de quelques kilocalories par mole). Les forces impliquées sont des forces d'attraction de type VAN DER WAALS [25].

II.4.2. Adsorption chimique

Est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons ; Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Le **tableau II.1** regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau II.1. Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [27].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaison	Physique Van der Waals	chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

II.5. Étude du mécanisme d'adsorption

II.5.1. Étapes de l'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les Capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en Plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat De la phase liquide vers un site d'adsorption, représente par la (**Figure II.2**), fait Intervenir les étapes suivantes :

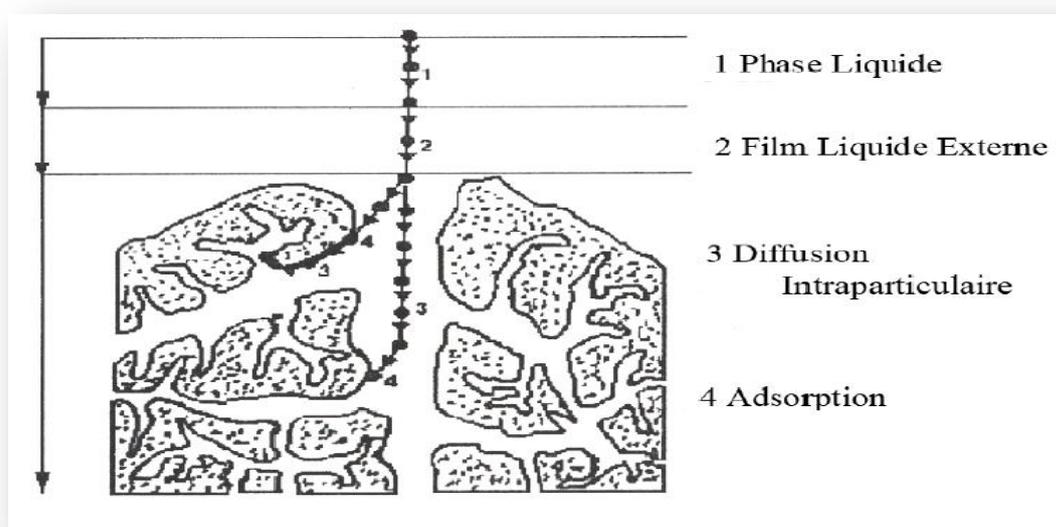


Figure .II.2 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur Un matériau microporeux.

1^{ère} étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).

2^{ème} étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérise par le coefficient de transfert K_f).

3^{ème} étape : la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_S).

4^{ème} étape : l'adsorption [28].

II.5.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide [29].

La cinétique d'adsorption est une courbe reliant le temps à la quantité d'adsorbé. L'isotherme d'adsorption quant à elle est une courbe reliant la concentration de soluté dans la solution et la quantité de soluté adsorbée sur un solide en équilibre avec cette solution [30].

Selon les différents travaux qui ont été réalisés dans le domaine d'adsorption, trois cas classiques de modèles cinétiques peuvent être envisagés pour ce type de réaction équilibrée [5].

II.5.2.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergren

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (1)$$

Où :

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

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

K_1 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

t : Temps de contact (min).

L'intégration de l'équation (2.1) donne :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 \cdot t}{2.303} \quad (2)$$

II.5.2.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimio sorption, un

échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (3)$$

Où :

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

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

Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) [31].

L'intégration de l'équation (3) donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (4)$$

II.5.2.3. Modèle basé sur la diffusion moléculaire (intra particule)

Selon Almadrani, des nombreux travaux faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intra particulaire s'appuient généralement sur des travaux de Weber et Morris portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif. Ces travaux montrent que la concentration en adsorbat Q_t est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact $t^{1/2}$, dont la pente est assimilée à la constante de vitesse K .

$$Q_t = K_{int} t^{1/2} \quad (5)$$

Où :

K_{int} : La constante de la diffusion intra particule en (mg/gmin^{1/2}). Elle est indépendante de la concentration en adsorbant. K_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle [5].

II.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont utilisées pour comprendre les mécanismes d'équilibre entre adsorbat et adsorbant en traçant la quantité de soluté adsorbé en fonction de

la concentration à l'équilibre. Elles peuvent être simulées par un modèle empirique (Freundlich, Equation 8), ou par un modèle théorique (Langmuir, Equation 9). Le premier modèle nécessite deux hypothèses : les molécules sont distribuées sur la surface selon la loi de Boltzmann et les énergies d'adsorption sont très supérieures à l'énergie thermique. Les hypothèses du modèle de Langmuir sont que l'adsorption doit être monocouche avec une molécule par site à l'équilibre et que la vitesse d'une molécule pour s'adsorber est égale à la vitesse pour se desorber. Il est supposé que tous les sites sont équivalents et qu'il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées [30].

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants.

La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} = \frac{X}{m} \quad (6)$$

Avec :

q : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

C_0 : Concentration initiale de soluté (mg/L)

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

m : Masse d'adsorbant (g)

V : Volume de la solution (L) [29].

II.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et coll(1974).ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées. Ces classes sont représentées la (**figure II.3**) le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur l'interaction, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes : [32]

- 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 [33].

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante) [34]

- **Classe L**

les isothermes de classe L présentent, a faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et a mesure de la progression de l'adsorption.

- **Classe S**

Les isotherme de cette classe présentent, a faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

- **Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparait importante a concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

- **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier [35].

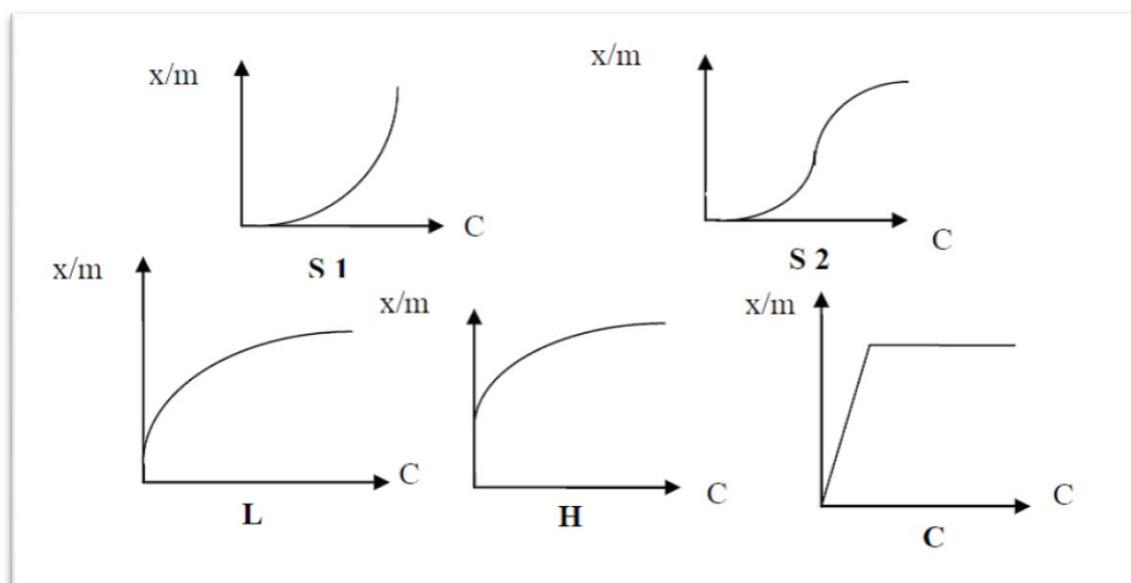


Figure. II.3 Typologie des isothermes [31]

II.6.2. Modèle d'isotherme d'adsorption

II.6.2.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle correspond aux isothermes de type L[36] La théorie de Langmuir a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques [28]

Elle repose sur les 3 hypothèses suivantes :

- l'énergie d'adsorption est constante et indépendante de la surface couverte,
- l'adsorption se fait sur des sites localisés,
- elle se limite à une monocouche [36]

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{X}{m} = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (7)$$

Avec :

Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant «capacité d'adsorption» (mg/g);

C_e : Concentration du substrat en adsorbant à l'équilibre (mg.L^{-1});

b : Constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie d'adsorption [28]

La représentation graphique de l'équation (7) donne :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{b Q_0 C_e} \quad (8)$$

$\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$ Est une droite de pente $\frac{1}{b Q_0}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_0}$

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 \times b} \quad (9)$$

Où :

C_0 : Concentration initiale (mg/l).

$R_L = 0$: il est irréversible.

$0 < R_L < 1$: favorable.

$R_L = 1$: linéaire.

$R_L > 1$: non favorable. [5]

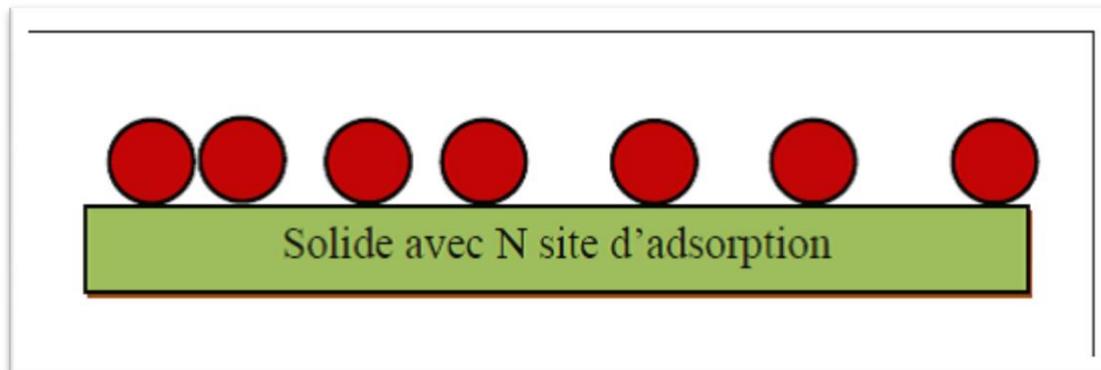


Figure II.4: Modèle d'adsorption de Langmuir [8]

II.6.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface.

La forme non linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$Q = \frac{X}{m} = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

Avec :

Q : Quantité d'adsorption en mg/g ;

K : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption ;

C_e : Concentration à équilibre du soluté en mg/L ;

$\frac{1}{n}$: Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

Les constantes K et $1/n$ peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire suivante :

$$\ln Q_e = \ln \frac{X}{m} = \ln(K C_e^{\frac{1}{n}}) = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (10)$$

Une valeur de K élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est importante. Tandis qu'une valeur de $1/n$ inférieure à 1 indique que le processus d'adsorption est favorable [29].

A ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles.

L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite (**Figure II.5**) [8].

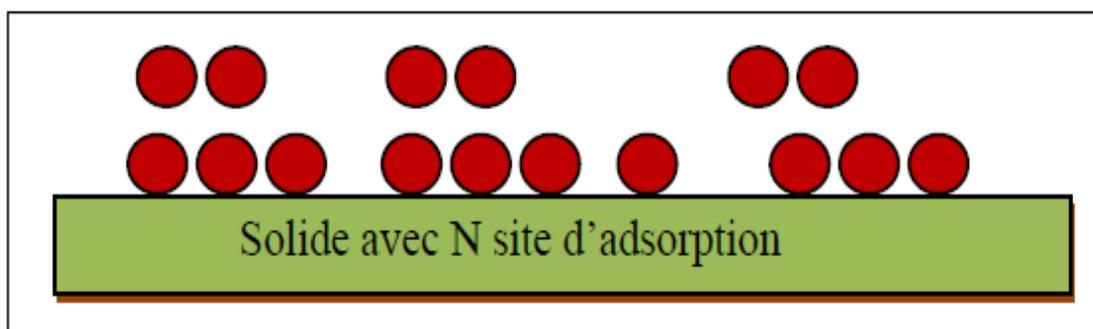


Figure II.5 : Modèle d'adsorption de multicouche [8]

II.7.Facteurs influençant l'équilibre

Mais une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. Il faut rompre le lien entre les solutés et l'eau pour autoriser l'adsorption. La facilité avec laquelle l'adsorbant fixe l'adsorbât, est fonction de la taille de la molécule et de sa solubilité dans l'eau. L'adsorption des composés faibles. Un haut poids moléculaire réduit la diffusion de l'étape 3 par conséquent, la fixation. Il devient évident que les substances de caractère hydrophobe, peu affines avec l'eau, sont quantitativement adsorbées.

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après : [37]

➤ **Surface spécifique :**

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. La dépendance de la cinétique d'adsorption et la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour le choix de l'adsorbant, pourtant cette surface externe ne représente qu'une portion minime de la surface totale apte à adsorber. Cette surface totale peut être augmentée par le broyage total du solide et ceci fait multiplier sa porosité totale.

➤ **La nature de l'adsorbât :**

D'après la règle de Lundenius: « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Par contre, d'après les règles de Traube: « l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologue ».

➤ **La polarité :**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses est importante avec des adsorbants hydrophobes, par contre elle est non significative avec les adsorbants polaires très hydrophiles.

➤ **Le pH :**

Le pH a parfois des effets non négligeables sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux valeurs de pH les plus faibles. Cette propriété s'applique à l'adsorption des substances acides.

➤ **La température :**

Le phénomène d'adsorption est endothermique ou exothermique suivant la nature du matériau. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques [38].

II.8. Les adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées [27].

II.8.1. Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le (Tableau II.2).

Tableau II.2: caractéristiques des principaux adsorbants industriels [39].

adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

II.8.2. Les propriétés physiques des adsorbants

Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés

Physiques :

- porosité interne ;
- fraction de vide externe ϵ correspondant à un garnissage en vrac
- masse volumique apparente de la couche en vrac ;
- masse volumique de la particule
- masse volumique vraie.
- surface spécifique des pores.
- rayon moyen des pores.
- capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais.

Le tableau suivant résume les propriétés de quelques adsorbants

Tableau II.3 Propriétés physiques de quelques adsorbants[31]

Nature	Porosité interne (%)	Degré de vide externe (%)	masse volumique (g/cm^3)	Surface spécifique (m^2/g)
Alumine activée	30-40	40-50	0.72-0.88	200-300
Tamis moléculaire	45-55	35	0.65-0.70	600-700
Charbons actifs	55-75	35-40	0.16-0.48	600-1400
Silicagel	70	40	0.40	320

II.9. Charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, Charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m^2/g . Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus [40].

II.9.1. Microstructures du charbon actif

Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (**Figure II.6**). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés *pores*, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (**Figure II.7**).

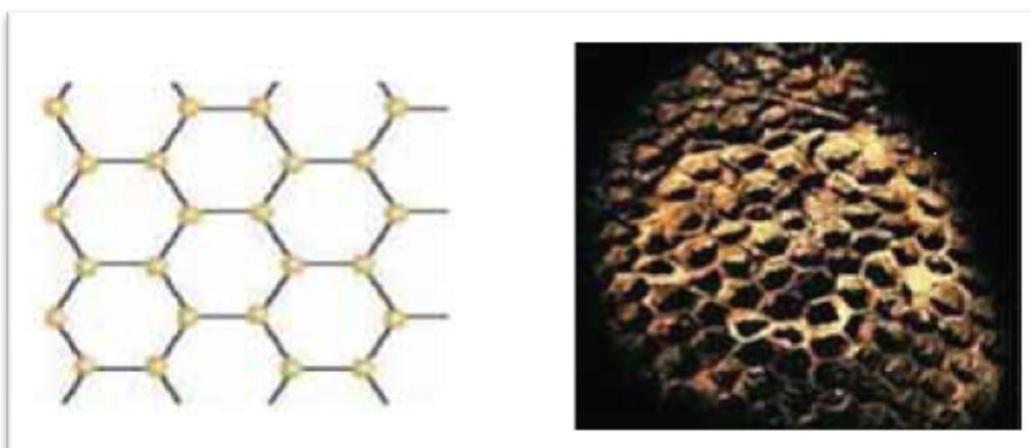


Figure II.6 : Une feuille de graphène



Figure II.7 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif [1].

II.9.2. Texture du charbon actif

La texture d'un solide est définie par la structure poreuse et la surface spécifique³⁸. On détermine le type de pores par rapport à la classification en taille établie par Dubinin³⁹, ce qui permet de distinguer trois catégories de pores classés selon leur diamètre : les macropores (>50 nm), les méso pores (compris entre 2 et 50 nm) et les micropores (< 2 nm). Les charbons actifs obtenus par activation chimique possèdent généralement une large gamme de porosité dans laquelle les micropores (appelés pores d'adsorption) sont reliés aux méso pores puis aux macropores (appelés pores de transports) qui débouchent vers l'extérieur (**figure II.8**). En revanche, les charbons actifs obtenus par activation physique proposent principalement une microporosité directement reliée à la surface extérieure.

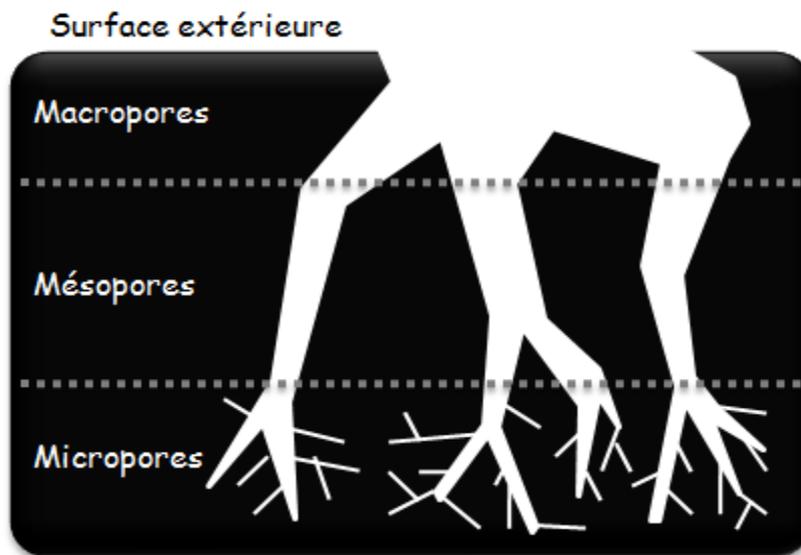


Figure II.8 : Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique [38].

Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores .Il s'agit des :

- **Macropores** : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut Atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m²/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- **Méso pores** : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces Spécifiques (25 à 75 m². g⁻¹) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces méso pores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.

- **Micropores** : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif [41].

- **La surface spécifique (aire massique)** : La surface spécifique ou aire massique (m^2/g) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant [5].

II.9.3. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles. Ces fonctions oxydées peuvent être acides, basiques, ou neutres.

Les groupes acides rendent la surface de charbon hydrophile et polaire. Ils peuvent être des groupes carboxyliques, lactone ou phénoliques (**figure II.9**).

Les charbons actifs sont presque toujours associés à des quantités appréciables de l'oxygène et de l'hydrogène. En outre, ils peuvent être associés à des atomes de soufre, d'azote et les halogènes.

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), éther (Ph(-O-)Ph'), quinone (O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph') [5].

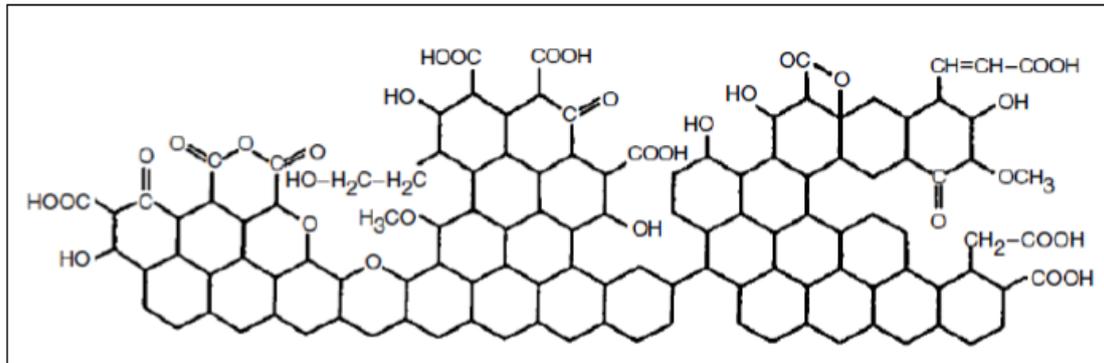


Figure II.9 : Modèle d'un fragment d'une surface de carbone actif oxydé[5].

II.9.4. Types des charbons actifs

II.9.4.1 Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le PAC est ajoutée continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau [42].



Figure II.10 : charbon actif en poudre

II.9.4.2 Charbon actif en grain (CAG)

L'utilisation du charbon actif en grain à l'échelle industrielle est plus fréquente que celle du charbon actif en poudre, malgré la bonne performance de ce dernier du point de vue cinétique d'adsorption. Il est utilisé pour l'élimination d'une partie des micropolluants qui résistent aux traitements physico-chimiques classiques [42].



Figure II.11 : charbon actif en grain

II.9.4.3 charbon actif en extrudé

Le charbon extrudé est de forme cylindrique avec diamètres allant de 0.8 mm à 5mm. Il est principalement utilisé pour des application en phase gazeuse a cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [42].



Figure II.12: charbon actif en extrudé

Tableau II.4 : Principales caractéristiques du charbon activé [41]

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

Dans notre recherche bibliographique, nous pouvons présenter quelques avantages et inconvénients entre le charbon actif en poudre et des grains (**tableau II 5**).

Tableau II.5 : Les avantages et les inconvénients du CAP et du CAG [24].

Avantages	Inconvénients
Charbon actif en poudre (CAP)	
<ul style="list-style-type: none"> • Les CAP sont environ 2 à 3 fois moins chers que les CAG (peu coûteux). • Leur dosage en quantité réglable peut suivre la concentration des polluants si celle-ci est connue. • Leur cinétique d'adsorption est rapide. • Favorise la décantation • Leur emploi ne nécessite qu'un investissement réduit quand le traitement ne comporte qu'une étape de floculation-décantation. 	<ul style="list-style-type: none"> • La régénération est impossible. • Il est difficile d'éliminer les dernières traces d'impuretés sans addition d'un excès. • La détection des points de pollution est problématique. • La concentration applicable est limitée à 80 mg/l. • Il est utilisé essentiellement à l'occasion de dosages discontinus ou de faible importance.
Charbon actif en grains (CAG)	
<ul style="list-style-type: none"> • Le CAG est utilisé sous forme de lit filtrant. • Il est facile à manipuler. • Sa régénération est possible. 	<ul style="list-style-type: none"> • La cinétique d'adsorption est lente. • Il est plus coûteux que le CAP

II.9.5. Préparation du charbon actif

La qualité du charbon actif est considérablement influencée par le précurseur de départ et les différents traitements effectués. Les études et revues portant sur la préparation de charbons actifs montrent ainsi une forte disparité des surfaces spécifiques et volumes poreux [38].

II.9.5.1. La carbonisation

La pyrolyse ou carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (on utilise l'azote généralement) à des températures allant de 400 à 1000°C ; les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone se retrouvent dans les feuillets aromatiques⁸⁴ possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite de manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Les différents paramètres déterminants la qualité, les propriétés et le rendement du carbonisât sont :

- La vitesse du chauffage du four ;
- La température finale de pyrolyse ;
- Le temps de résidence dans le four ;

- La nature du matériau de départ

Le produit de la carbonisation ne possède en général qu'une porosité peu développée et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement supplémentaire d'activation entraînant une augmentation sensible de sa surface spécifique [43].

II.9.5.2 .L'activation

Après l'étape de la carbonisation (prétraitement), le matériau n'est que faiblement poreux. Pour développer sa structure poreuse et rendre sa surface plus réactive, il doit subir un autre traitement thermique appelé activation [22].

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz oxydant tel que la vapeur d'eau, le CO₂, l'air ou des mélanges de ces gaz.

L'activation chimique est un autre procédé d'obtention des charbons actifs. La matière première est généralement le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau est ensuite pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la répartition poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, des conditions de réaction et de la température pendant cette étape [1].

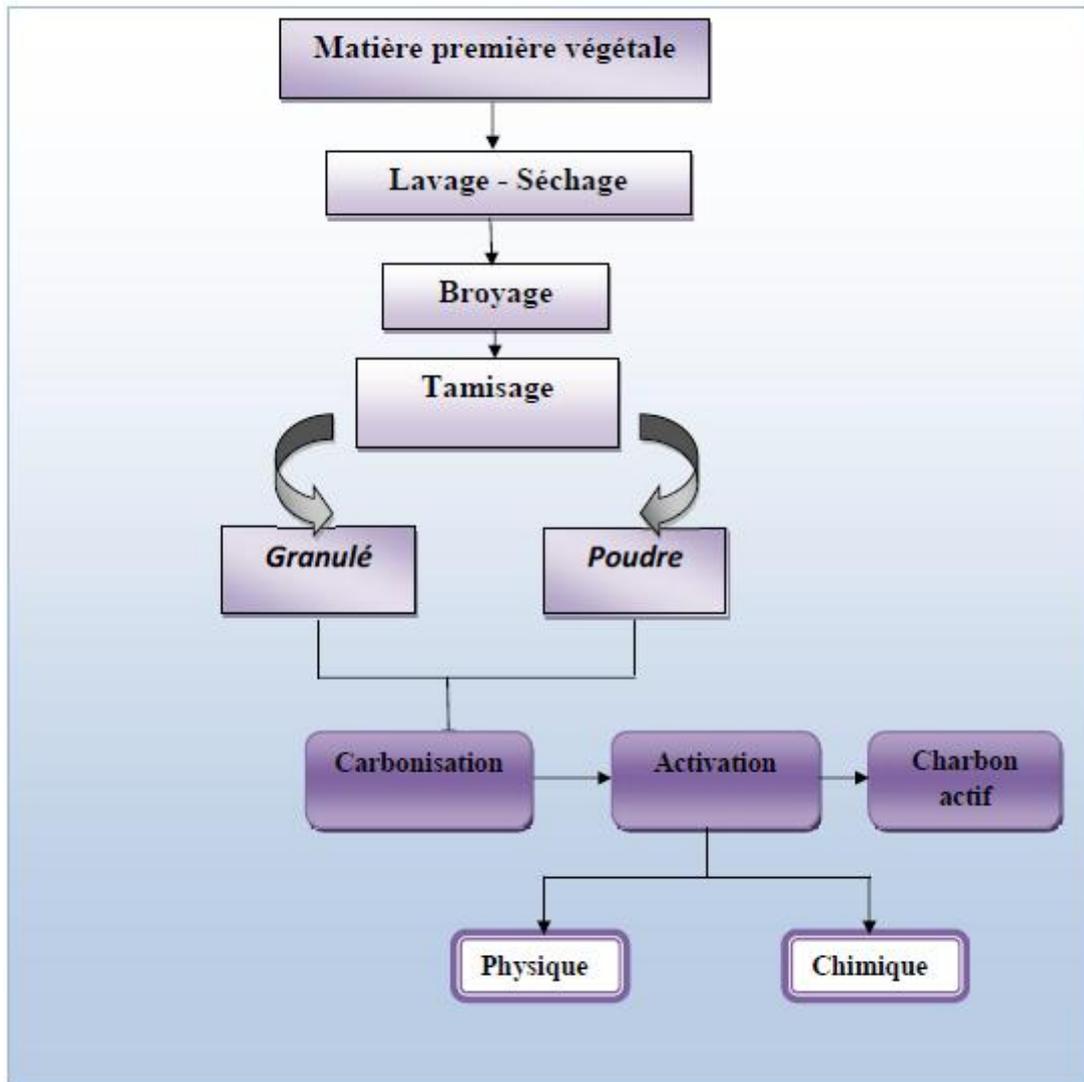


Figure II.13 : Principes de fabrication des charbons actifs [38].

Chapitre III

*Activation de charbon actif et
rétention de SH*

Au cours de ce chapitre, nous sommes intéressés à l'étude de la rétention de la substance humique sur le charbon actif extrait de coques de noix et déterminé les paramètres d'adsorption.

III.1. Les produits et les équipements utilisés

- **Les produits utilisés**

- Substance humique (Aldrich)
- Coques de noix
- Acide de citron
- Hydroxyde de sodium (NaOH) ; C=0.1N.

- **Les équipements utilisés**

- Broyeur
- Tamis
- Balance
- étuve
- four programmable (four à moufle)
- Jar-test
- Centrifugeuse
- Spectrophotométrie UV-Visible
- spectroscopie IR-TF

III.2. Préparation de charbon actif à partir des coques des noix

Dans le but de la valorisation des déchets organique on trouve que les coques de noix sont comme matière première pour la fabrication de charbon actif en suivant les étapes ci-dessous :

III.2.1. Préparation de la matière première

- Prise d'une quantité de coques de noix dans un cristalliseur.
- Nettoyage à l'eau du robinet puis à l'eau distillé (voire la figure III.1) :



Figure III.1 : nettoyage de coques de noix.

- Séchage à l'aide d'une étuve à 95°C pendant 24 heures.
- La quantité soient en poudre (broyées, tamisées à l'échelle $< 0.125 \mu\text{m}$). (voire la figure III.2)



(a)



(b)

Figure III.2 : (a) broyage ; (b) tamisage de coques de noix.

III.2.2. L'activation chimique par l'acide de citron

Pour étudier l'effet du taux d'imprégnation dans l'acide de citron sur l'efficacité du charbon actif on agit comme il est indiqué dans le tableau ci-dessus :

Tableau III.1 : différents volumes de l'acide de citron pour l'activation chimique

Les échantillons	1	2	3	4
Volume d'acide de citron (ml)	10	20	30	40

Tous les échantillons ont le même poids de 5 g et avec une burette on ajoute l'acide de Citron et agitation fortement pour avoir des pates homogènes.

- Séchage dans l'étuve à 105 °C pendant 24 heures pour enlever l'excès de l'agent chimique.

- Soumettre ces échantillons à des différentes températures à l'intérieure d'un four à moufle :

Premièrement 180 °C pendant 2 heures, puis on augmente la température à une vitesse de 5 °C /min jusqu'à 600 °C pendant 4 heures puis refroidissement à l'air libre.

III.2.3. Lavage de charbon actif

Le charbon obtenu après carbonisation et activation thermique est lavé avec une solution normale de NaOH pour éliminer les traces d'agent d'imprégnation résiduel.

Premièrement on prépare tous les échantillons dans des entonnoirs sur des papiers filtre pour la filtration :

On a ajouté à chaque échantillon du charbon actif 25 ml de NaOH de concentration 0.1 N avec agitation et filtration, puis on ajoute l'eau distillé pour éliminer la soude, à ce point on a terminé le lavage par la soude et l'eau distillé jusqu' pH neutre. Ce protocole a permis de nettoyer la microporosité d'un charbon actif à base de coques de noix.

**Figure III.3** : Lavage de charbon actif.

Avant d'entreprendre les essais d'adsorption, le charbon ainsi traité est séché à l'étuve à 70 C° pendant au moins 8 heures.



Figure III.4 : Les échantillons de charbon actif fabriqué.

III.4. Analyse structurale par spectroscopie IR-TF

Le spectrophotomètre infrarouge (IRTF-8400 s) utilisé pour la détermination des fonctions principales de l'adsorbant est de marque « SHIMADZU ». En utilisant la technique de la pastille KBr sous pression.

Le spectre d'analyse par infrarouge de charbon actif préparé avant et après l'adsorption sont représentés dans le (tableau III.2).

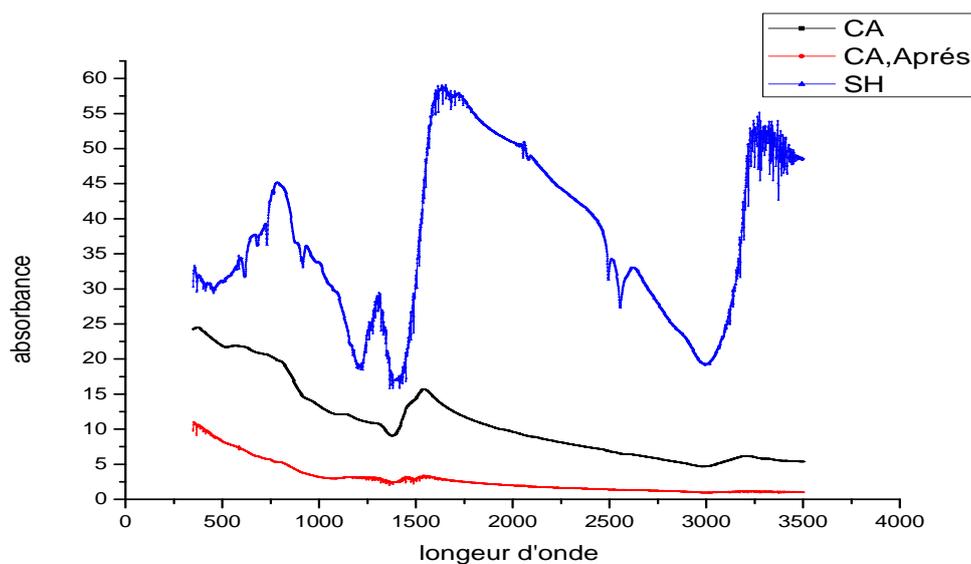


Figure III.5 : Spectres IR de charbon actif extrait de coques de noix avant et après l'adsorption et les substances humiques.

Tableau III.2: Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF

Echantillon	Bande (cm ⁻¹)	Nature de pic	Fonction probable
Charbon actif	3769.9	3650-3590(variable, étroite)	O-H
	3411.83	3400-3200(forte, large)	O-H
	1576.19	1580-1490(faible)	N-H
	588.16	600-500(forte)	C-Br.
	2910	2900-2800(forte)	C-H
Charbon actif après l'adsorption	3432.2	3500-3100(moyenne)	N-H
	1706.41	1730-1710(forte)	C=O
	1578.75	1600-1575(forte)	N-H
	1231.53	1300-1250(forte)	O-NO ₂
Substance humique	3427.17	Forte large (3400-3200)	OH
	2925.87	Forte (≈2925)	CH ₂ (asymétrique)
	1599.17	Forte (1500-1600)	C-NO (composé nitrate)
	1377.06	Forte (1380-1370)	C-NO ₂
	1037.5	Forte (1050-1000)	C-O
	695.39	Forte (730-690)	C-H
	514.125	Forte (600-500)	O-NO ₂

III.5. Préparation de la solution mère de substance humique

La solution de substance humique est un polluant organique naturelle des eaux préparée à partir du produit commercial synthétisé (Aldrich) pur à 99 % et ce par dissolution lente et avec forte agitation à une concentration de 100 mg/l dans l'eau distillée, plusieurs prises de cette solution diluées entre 2 à 40 mg/l on arrive à des résultats qu'on peut utiliser comme données principales qui nous ont permit de réaliser la courbe d'étalonnage (figure III.7) , la même solution qu'on utilise dans une série d'expériences tout en changeant les paramètres physico-chimiques pour arriver à des différents résultats qui nous conduisent à l'optimisation de l'adsorption.

III.5.1. Dosage des substances humiques

Le dosage des substances humiques s'effectue par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 291 nm et comme indique dans le (figure III.6). Le spectrophotomètre utilisé est de type Light Wave WPA.

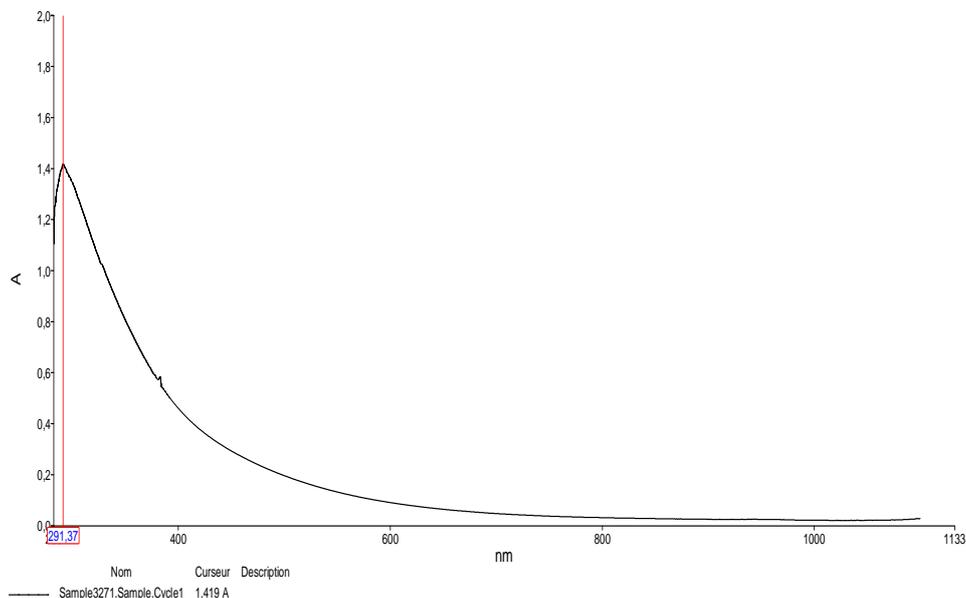
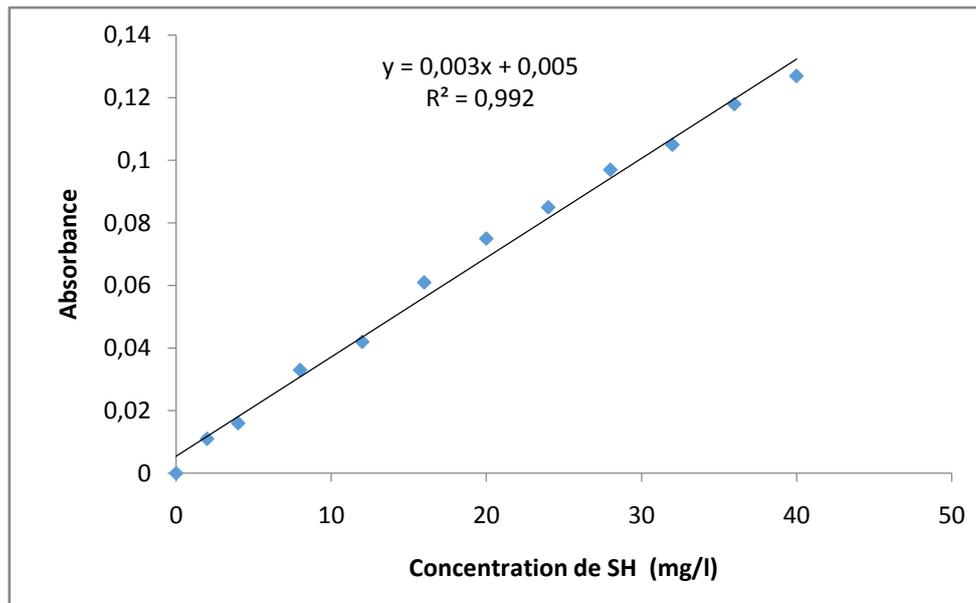


Figure III.6 : spectre visible de la substance humique étudiée (concentration en substance humique 100 mg/l).

Les teneurs résiduelles en substances humiques sont évaluées grâce à l'équation de la courbe d'étalonnage (figure III.7) de l'absorbance en fonction de concentration en mg/l de substances humiques pour chaque milieu.

Tableau III.3 : Résultat de l'étalonnage de la substance humique.

C_0 (mg/l)	0	2	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
Abs	0	0.011	0.016	0.033	0.042	0.061	0.075	0.085	0.097	0.105	0.118	0.127

**Figure III.7** : Courbe d'étalonnage de la substance humique.

III.6. Description des essais d'adsorption de substance humique sur les charbons actifs

Tous les essais d'adsorption sont réalisés suivant un même protocole expérimental.

- Dans une bécher de 500 ml on introduit un volume de 250 ml de substance humique avec l'eau distillée de concentration connue et une masse suffisant de charbon actif.
- On utilise pour l'agitation l'appareil de jar-test pour ajuster la vitesse et le temps de contact désiré.



Figure III.8 : Le procédé d'agitation.

- Après chaque essai d'adsorption on fait la séparation solide liquide entre le charbon actif et la solution de la substance humique sur papier filtre suivi par centrifugation pendant 10 min à 300 tr/min pour assurer la séparation des particules fines.



Figure III.9 : Procédé de séparation solide-liquide : (filtration)

- Le surnageant est immédiatement dosé par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde (λ_{\max}) déjà déterminée.

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation suivant :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} = \frac{X}{m}$$

Où :

C_0 : Concentration initiale de soluté (mg/l)

$C_e = C_r$: Concentration du soluté à l'équilibre (mg/l)

q_e : Quantité adsorbé à l'équilibre (mg/g)

m : Masse de l'adsorbant (g)

$X = (C_0 - C_r) \cdot V$: Masse adsorbée (mg)

V : Volume de la solution (L).

Pour quantifier le phénomène d'adsorption un rendement d'élimination de substance humique est défini par :

$$R\% = \frac{C_0 - C_r}{C_0} \times 100$$

Où :

C_0 : Concentration initiale du composé organique testé (mg/l).

C_r : Concentration résiduelle du composé organique testé à l'équilibre (mg/l).

III.7. Etude de l'effet de différent volume de citron et la carbonisation sur le rendement d'adsorption pour le charbon actif

Afin de déterminer le volume nécessaire de l'acide de citron pour activer un bon charbon actif et d'étudier l'effet de l'activation chimique et la carbonisation sur l'adsorption de substance humiques, pour ce faire nous avons testé de vue capacité de rétention de substance humique sur le charbon actif de différents volumes de l'agent activant.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires suivantes :

- . Concentration de substance humique : 10 mg/l
- . Masse d'adsorbant : 20 mg/l
- . Température ambiante
- . Vitesse d'agitation : 300 tr/min.

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

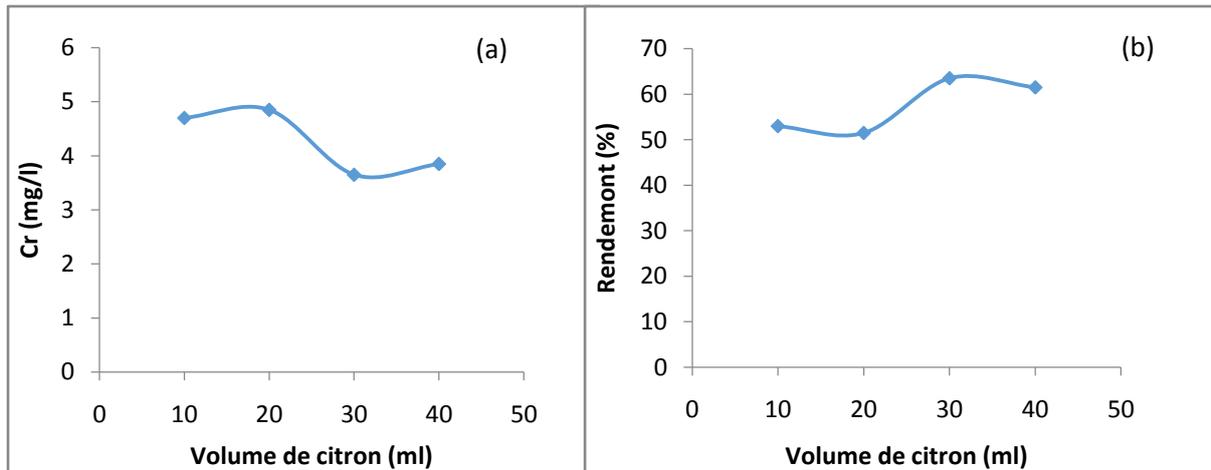


Figure III.10 : (a) l'effet de différent volume de citron sur l'adsorption de substances humiques et (b) l'effet de différent volume de citron sur le rendement d'adsorption.

Les résultats obtenus (figure III.10) montrent que la capacité d'adsorption de la substance humique augmente avec l'augmentation de taux d'imprégnation à certain limite, ceci peut être expliqué par l'effet positif de l'agent activant sur la texture de charbon actif (surface spécifique et porosité).

III.8. Optimisation des conditions opératoires d'adsorption de substance humique par le charbon actif extrait de coques de noix

Pour améliorer le pouvoir adsorbant du charbon actif issu de coques de noix vis-à-vis de substance humique, nous avons opté à l'optimisation des conditions opératoires suivantes : masse d'adsorbant, temps de contact, vitesse d'agitation et la température.

III.8.1. Masse de charbon actif

Pour l'optimisation de la masse du charbon actif utilisée, on a introduit différentes masses (10mg - 80mg) du charbon actif dans 250 ml d'une solution de substance humique et on fournit les conditions suivantes :

- . Concentration de substance humique : 20 mg/l
- . Temps de contact : 30 min
- . Température ambiante

. Vitesse d'agitation : 300 tr/min.

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

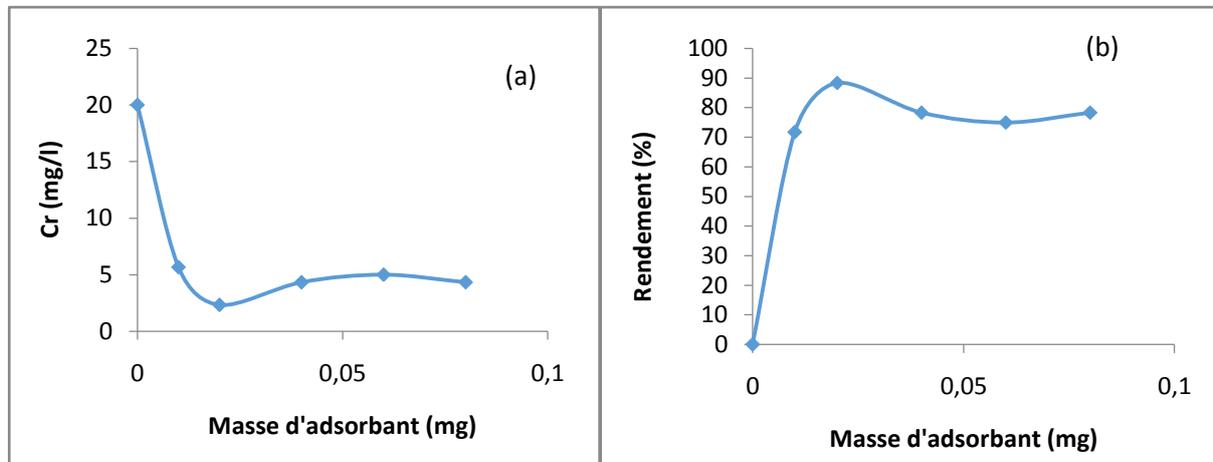


Figure III.11 : (a)Influence de la masse du charbon actif sur l'adsorption de substances humiques et (b) sur le rendement d'adsorption.

D'après la (figure III.11) il est claire que la quantité de substance humique adsorbée par l'adsorbant utilisé lors de cette étude à l'équilibre est d'autant plus importante. Nous pouvons remarquer que le maximum d'adsorption de substance humique est enregistré par une masse de 20 mg et (R=88.33) % et delà de cette masse nous pouvons constater que la teneur résiduelle en substance humique reste pratiquement stable.

III.8.2.Temps de contact

Des expériences d'adsorption ont été réalisées pour différents temps de contact de (15 à 60 min) et ce dans l'objectif de déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre de fixation de la substance humique.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- . Concentration de substance humique : 20 mg/l
- . Masse d'adsorbant : 20 mg/l
- . Température ambiante
- . Vitesse d'agitation : 300 tr/min.

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

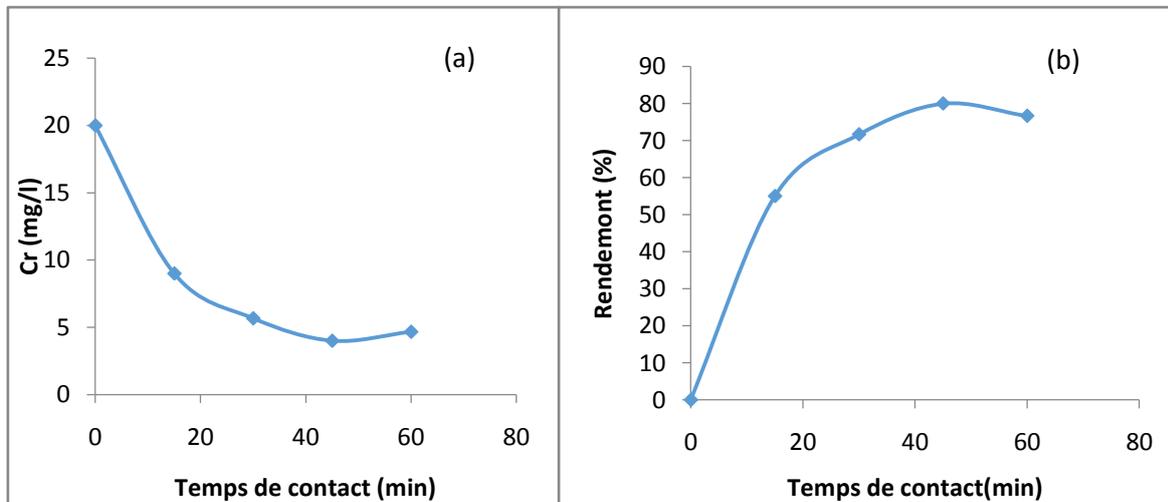


Figure III.12 : (a)Variation de la concentration résiduelle de substance humique en fonction du temps de contact et (b)le rendement d'élimination de substance humique en fonction de temps de contact.

L'allure des courbes représentées sur la (figure III.12) indiquent que la première zone (0-15min) est le signe d'une adsorption rapide correspondant à un recouvrement de la surface externe de l'adsorbant. La deuxième (15-45) plus en plus lente, traduit la diffusion dans les pores moins accessibles, notamment les micropores. En fin, la dernière zone correspond à l'établissement d'un équilibre d'adsorption, donc le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est 45 min durant lequel la concentration résiduelle et le rendement d'adsorbant sont : 4 mg/l et 80 %.

III.8.3. Vitesse d'agitation

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, l'agitation a pour rôle d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, et d'accélérer la diffusion de substance humique de la solution vers l'adsorbant.

Afin de déterminer la vitesse d'agitation optimale, puisque c'est un paramètre lié directement à la consommation énergétique et qui agit sur le taux d'élimination, nous avons testé différents vitesses d'agitation de 100, 200 et 300 tr/min dans les conditions opératoires suivantes :

- . Concentration de substance humique : 20 mg/l
- . Masse d'adsorbant : 20 mg/l
- . Température ambiante
- . Temps de contact : 45 min.

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

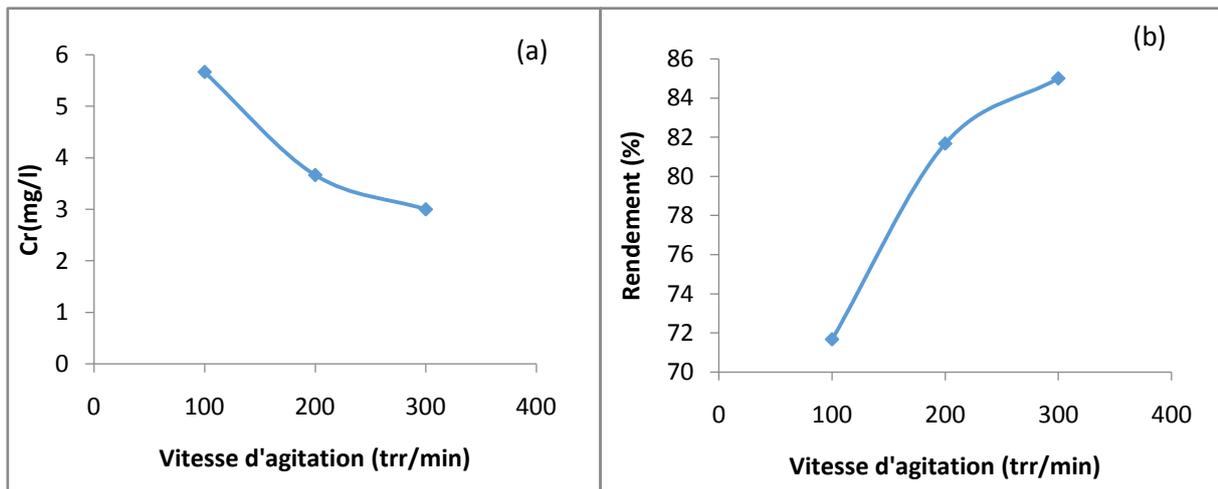


Figure III.13 : (a) Suivi de la concentration résiduelle de substance humique en fonction de la vitesse d'agitation et (b) le Rendement d'élimination de substance humique en fonction de la vitesse d'agitation.

L'allure des courbes représentées sur la (figure III.13) indiquent que :

- on n'a constaté que la capacité d'élimination la plus élevée a eu lieu pour une valeur de vitesse optimale égale à 300 tr/min.

Ceci peut être expliqué par le fait qu'à cette valeur, probablement une bonne diffusion de substance humique vers le support est assurée, contrairement aux cas des faibles vitesses où la diffusion est insuffisante ce qui entraîne une adsorption faible.

III.8.4. Effet de la température

La température du milieu est un paramètre très important dans ce procédé, car elle exerce une influence considérable sur le taux d'adsorption. Les températures utilisées dans cette phase expérimentale varient de 20 à 50 avec un intervalle de 10 °C entre chaque milieu sous les conditions opératoires suivantes :

- . Concentration de substance humique : 20 mg/l

- . Masse d'adsorbant : 20 mg/l
- . Temps de contact : 45 min
- . vitesse d'agitation : 300 tr/min.

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

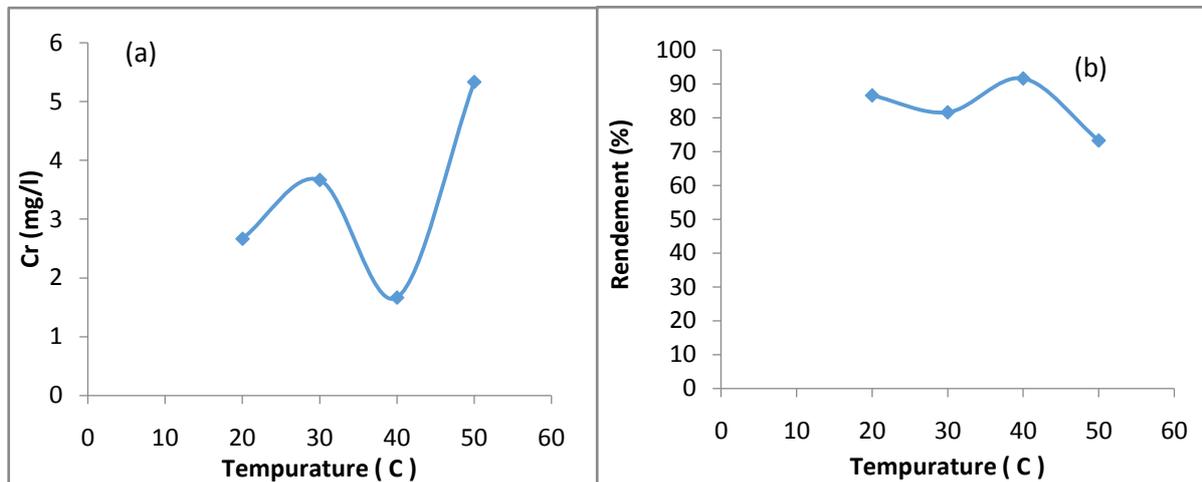


Figure III.14 : (a) Variation de la concentration résiduelle de substance humique en fonction de la température et (b) le Rendement de l'adsorption de la substance humique en fonction de la température.

Les résultats des essais effectués montrent que l'adsorption décroît en augmentant la température et la fixation est maximale à 40 °C. Les valeurs maximales de la concentration résiduelle et du rendement pour ce milieu, après 45 min d'agitation sont : 1.66 mg/l et 91.66% (Figure III.14) et la réaction dans les zones (20-30),(40-50)est exothermique et dans le zone(30-40) est endothermique.

III.9. Détermination des isothermes d'adsorption pour le charbon actif extrait de coques de noix

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable dans notre étude nous avons testés :

Ils existent de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption, mais nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

Les équations de Freundlich et de Langmuir ont été utilisées sous leur forme linéarités pour l'exploitation des isothermes d'adsorption.

III.9.1. Isothermes d'adsorption pour le charbon actif extrait de coques de noix

A. Loi de Freundlich

La linéarisation de la relation du Freundlich donne :

$$\ln Q_e = \ln \frac{X}{m} = \ln(KC_e^{\frac{1}{n}}) = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$$

C_e : Concentration résiduelle de l'adsorbant à l'équilibre (mg/l)

K, n : Constantes de Freundlich caractéristiques de l'adsorbant et du charbon concerné

$X = (C_0 - C_r) \cdot V$: Quantité d'adsorbant (mg)

m : Masse de charbon actif (g)

En traçant $\left(\ln \frac{X}{m}\right)$ en fonction de $(\ln C_e)$, on obtient une droite de pente de $\left(\frac{1}{n}\right)$ et d'ordonnée à l'origine $(\ln K)$. La régression linéaire des données expérimentales à l'équilibre suivant l'isotherme de Freundlich est présentée sur la (figure III.15).

Tableau III.4 : Résultats pour le tracé l'isotherme de Freundlich.

N°	Masse d'adsorbant (mg)	C_r (mg/l)	$Q_e = x/m$ (mg/g)	$\ln C_r$	$\ln (x/m)$
1	10	5.666	358.35	1.734	5.882
2	20	2.333	220.83	0.847	5.397
3	40	4.666	95.83	1.540	4.562
4	60	5	187.5	1.609	5.234
5	80	4.333	48.95	1.466	3.891

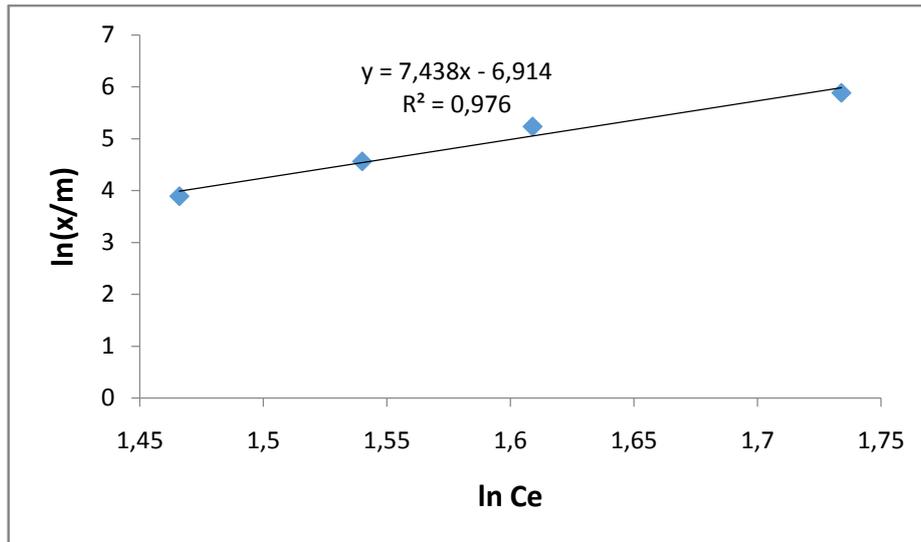


Figure III.15 : présentation du modèle de Freundlich.

D'après le tableau (III.9) on remarque que la valeur de la constante n est de 0.13. Il faut noter que ($0.1 < n < 0.5$), donc bonne adsorption.

B. Loi de Langmuir

La linéarisation de la relation du Langmuir donne :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{b Q_0 C_e}$$

Q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon (mg/g)

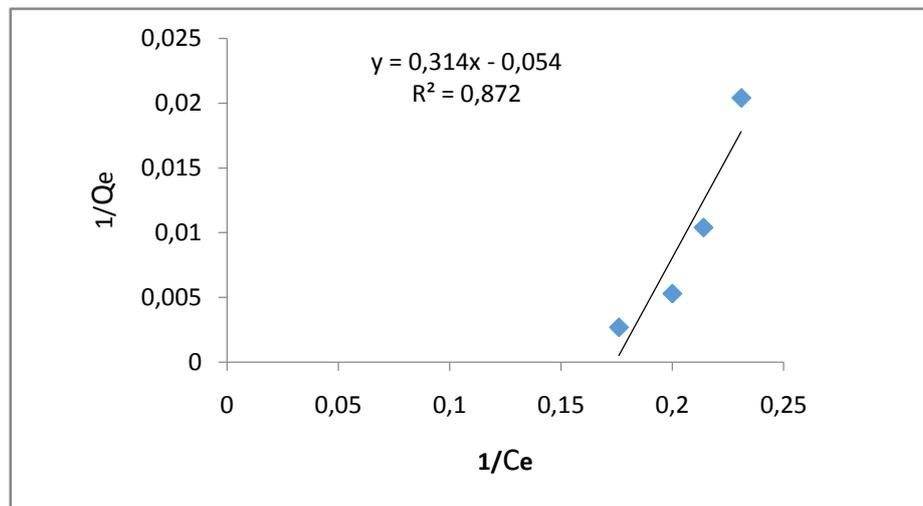
b : Constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie d'adsorption

$Q_0 = Q_{max}$: Quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant et formant une couche mono moléculaire en surface (mg/g).

En traçant $(\frac{1}{Q_e})$ en fonction de $(\frac{1}{C_e})$, on obtient une droite de pente $(\frac{1}{b Q_0})$ et d'ordonnée à l'origine $(\frac{1}{Q_0})$. La régression linéaire des données expérimentales à l'équilibre suivant l'isotherme de Langmuir est présentée sur la (figure III.23).

Tableau III.5 : Résultats pour le tracé l'isotherme de Langmuir.

le charbon actif extrait de coques de noix				Langmuir	
N°	Masse d'adsorbant (mg)	C _r (mg/l)	x/m (mg/g)	1/Qe=m/x(g/mg)	1/Cr (1/mg)
1	10	5.666	358.35	0.0027	0.176
2	20	2.333	220.83	0.0045	0.429
3	40	4.666	95.83	0.0104	0.214
4	60	5	187.5	0.0053	0.2
5	80	4.333	48.95	0.0204	0.231

**Figure III.16** : Présentation de modèle de Langmuir.**Tableau III.6** : paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.

Adsorbant	Freundlich			Langmuir		
	K	n	Coefficient de corrélation	q_{max} (mg/l)	b (l/mg)	Coefficient de corrélation
Charbon actif à base des coques de noix	0.001	0.13	0.976	32.68	-0.054	0.872

Après les résultats obtenus, le modèle le plus fiable est le modèle de Freundlich.

III.10. Modélisation de la cinétique d'adsorption

III.10.1. modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren. La loi de vitesse s'écrit :

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

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

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

K_1 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

L'intégration de cette équation donne :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} \frac{q_e}{2.303} - \frac{K_1 \cdot t}{2.303}$$

L'isotherme de pseudo-premier ordre pour le charbon actif est présentée dans la (figure III.16) suivante :

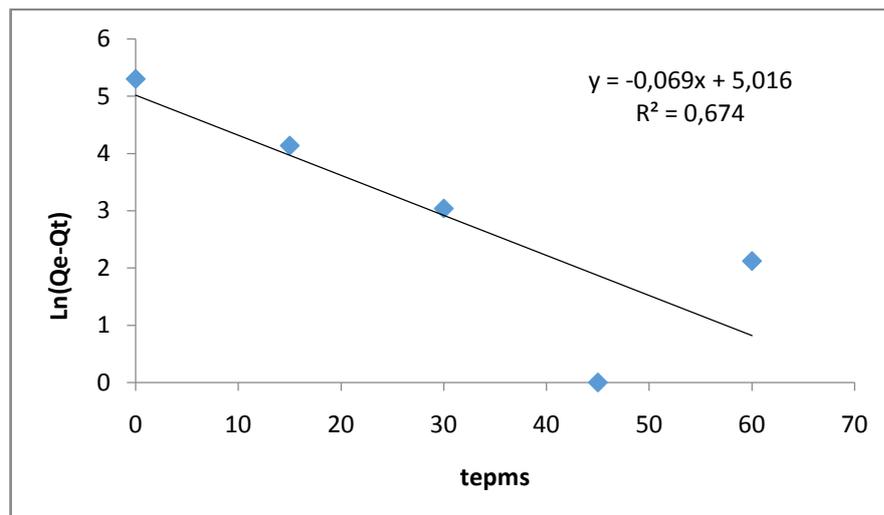


Figure III.17 : modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre.

III.10.2.modèle de la cinétique du pseudo- second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire et caractériser la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant et donne par la formule suivant :

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

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

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

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

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

L'isotherme de pseudo-second ordre pour le charbon actif est présentée dans la (figure III.17) suivante :

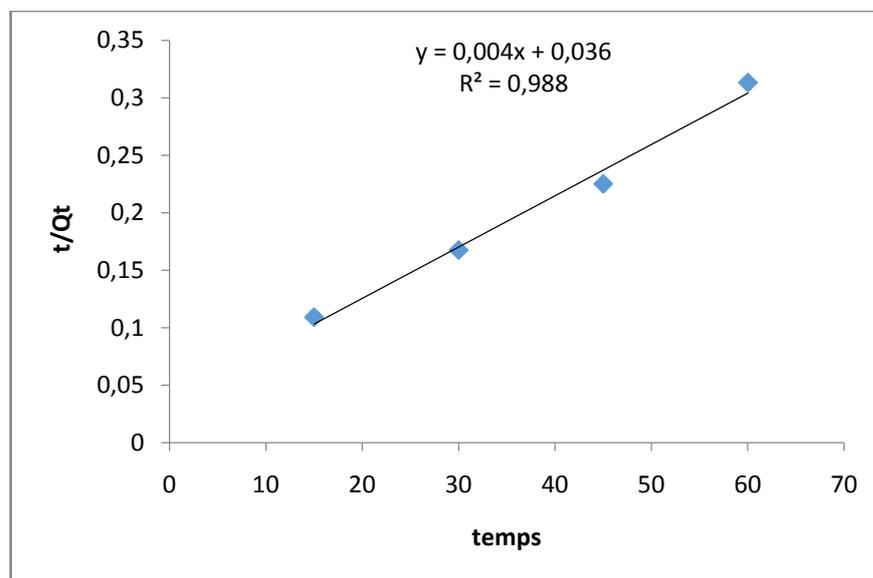


Figure III.18 : modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.

D'après les résultats obtenus indiqués sur les deux figures (III.16, III.17) ; on remarque que le modèle de pseudo-second ordre est plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption des substances humiques par le charbon actif ayant un coefficient de corrélation dépassant 0.98.

Tableau III.7 : résultats relatifs aux modèles cinétique de pseudo-second ordre

cinétique du pseudo-second ordre		
Q_e (mg/g)	K_2 (g/min.g)	R^2
27.77	0.32	0.98

L'application de cet modèle cinétique montre que ce modèle décrit parfaitement les résultats expérimentaux par ce que la capacité d'adsorption proche et le coefficient de corrélation R^2 est de l'ordre de 1 ce qui confirme la linéarité de courbe.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a montré la possibilité d'élimination de la substance humique présente dans les eaux sur d'adsorbant naturel fabriqué localement, à partir de coques de noix et, par activation chimique en présence de l'acide de citron.

Notre travail peut être résumé en deux points :

- 1) La synthèse d'un matériau à partir d'un déchet naturel les coques des noix que nous avons préparé et activé chimiquement par l'acide de citron, ce type d'activation permet d'aboutir à un matériau renfermant d'avantage de sites favorables à l'adsorption des substances humiques.
- 2) Nous avons fait une étude complète sur l'élimination des substances humiques qui commences par l'étude de l'effet de différent volume de l'acide de citron sur le rendement d'adsorption pour le charbon actif s, au cour d'optimisation des condition opératoires d'adsorption, les isothermes d'adsorption .

Les résultats de cette étude montre que :

- L'adsorption de substances humiques est processus rapide (temps d'équilibre est de 45 min, pratiquement pour tous les mélanges).
- Le rendement maximal d'adsorption est (91.6 %), en conditions opératoires optimales suivantes : Masse d'adsorbant = 20 mg, Temps de contact = 45 min, Vitesse d'agitation = 300 tr/min.
- L'étude de l'isotherme montre que les modelés de Langmuir et Freundlich décrit bien le processus d'adsorption de la substance humique sur les deux adsorbants, avec des coefficients de corrélation pour les études linéaires arrive à (97 %).

Il est important de signaler à la fin de cette étude que l'exploitation de ce genre de matériaux est très intéressante du point de vue économique dans la dépollution des eaux.

Référence bibliographique

[1] Carmen. M.C, Procédé Ad-Ox D'élimination De Polluants Organiques Non Biodégradables (Par Adsorption Puis Oxydation Catalytique), These De Doctorat, L'institut National Polytechnique De Toulouse Ecole Doctorale : Transferts, Dynamique Des Fluides, Energétique Et Procédés, 2007.

[2] Belahmadi.M , Etude De La Biodégradation Du 2,4-Dichlorophenol Par Le Microbiote Des Effluents D'entrée Et De Sortie De La Station D'épuration Des Eaux Usées D'ibn Ziad , Thèse De Magister, Université Mentouri-Constantine ,2011

[3] B. Legube, F. Xiong, J. P. Croue Et M. Doré, Etude Sur Les Acides Fulviques Extraits D'eaux Superficielles Françaises - Extraction, Caractérisation Et Réactivité Avec Le Chlore, Thèse Doctorat, Université Du Québec - Inrs-Eau, (1990).

[4] Mansour.H, L'élimination Des Substances Humiques Par Les Absorbants Commerciaux Et Un Adsorbant Synthèse A Partir Des Noyaux Des Jujubes, Master, Université Mohamed Khider, Biskra, 2017.

[5] Abdous.A, Etude Comparative De La Capacité D'adsorption D'un Charbon Actif Issu De Coques De Noix Et Un Charbon Actif Issu De Noyaux De Jujube ,Master , Université Mohamed Khider, Biskra, 2018.

[6] Belhadj.M, Qualité Des Eaux De Surface Et Leur Impact Sur L'environnement Dans La Wilaya De Skikda, Thèse De Doctorat, A Université Mohamed Khider, Biskra, 2007.

[7] Azzouz .A Etude Comparative De La Capacité D'adsorption Des Matériaux Naturels Vis-A-Vis De Certains Polluants, Thèse De Magister, Université Des Sciences Et De La Technologie D'oran Mohamed Boudiaf Usto-Mb, Oran, 2011.

[8] S.Bouacherine, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée , thèse de Magister , Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras, 2013.

Référence Bibliographique

[9] Diallo.Y, Evaluation De La Pollution Des Ressources En Eau Superficielle De La Ville D'ouagadougou : Etablissement D'un Profil Des Sources De Pollution Et Proposition De Solutions De Mitigation, D'école Inter Etats D'ingénieurs De L'équipement Rural, Burkina Faso,2005.

[10] Graini.L, Contrôle De La Pollution De L'eau Par Méthode Acousto-Optique, Thèse De Magister, Université Ferhat Abbas-Setif,2011.

[11] Zaimeche.S, Contribution A L'étude De L'action D'agents Polluants Sur Des Vegetaux Bio Indicateurs, Thèse De Doctorat, Université Des Freres Mentouri Constantine, 2015.

[12] Achour.S , Amimeur.M, Guergazi.S, Elimination Des Substances Humiques De Deux Eaux De Surface Algériennes Par Adsorption Sur Charbon Actif Et Sur Bentonite, Thèse De Doctorat, Université Mohamed Khider De Biskra,2013.

[13] Achour.S, Seghairi.N, Possibilités De Rétention De Substances Humiques Par Adsorption Sur La Bentonite, Thèse De Doctorat, Université Mohamed Khider ,Biskra,2002.

[14] Guillaume. F, Identification des molécules des acides fulviques impliquées dans la sorption des métaux lourds dans les sols, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France ,2016.

[15] Ndira.V ,Substances Humiques Du Sol Et De Compost Analyse Elémentaire Et Groupement Atomique Fictifs : Vers Une Approche Thermodynamique. Thèse De Doctorat A L'institut National Polytechnique De Toulouse, France ,2006.

Référence Bibliographique

[16]ATAHIRI,Jacqueline DESTAIN,Philippe DRUART Et philippe THONART ,Propriétés Physico-Chimiques Et Biologiques Des Substances Humiques En Relation Avec Le Développement Végétal (Synthèse Bibliographique), Article ,L'université De Liège, Belgique,2014.

[17] Olsen R.M , Développements spectroscopiques pour l'étude de la matière organique du sol dans des extraits liquides, avec étude de son impact sur le comportement des métaux : application à un sol agricole amendé par du compost, thèse de doctorat, Université Aix-Marseille , France,2015

[18] Gaëlle.R,Structure Et Dynamique De Substances Humiques Et Poly Electrolytes Modèles En Solution, Thèse De Doctorat , L'université Pierre Et Marie Curie, France,2010.

[19] Boris. E,Caractérisation des substances humiques biomimétiques -Effets sur les végétaux, Thèse de Doctorat, INP Toulouse France, 2004.

[20] Mellahi.D, Caractérisation Et Essai De Traitement De La Matière Organique Dans Les Eaux De Surface, Thèse De Doctorat , Université Badji Mokhtar, Annaba,2007

[21] Aurélien. L, Extraction Et Caractérisation De La Matière Organique Soluble Des Horizons Profonds D'un Solarable, Thèse De Doctorat, L'université De Poitiers ,2010.

[22] Drissa .B,Bini. D, Albert .T, Guessan .E ,Grah Patrick. A, Didier .R, Jean Victor .W , Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron, – Ecole Normale Supérieure d'Abidjan (Côte d'Ivoire) Université de Cocody–Abidjan (Côte d'Ivoire) Université Paul Verlaine de Metz Rue Victor Démange 57500 Saint-Avold (France) ,2009.

[23] A. Bounaceur, Adsorbtion Du Fer Nickel Et Cobalt Par La Marne Argileuse En Solution Aqueuse, Memoire De Master, Universite Abou Bekr Belkaid, 2015.

Référence Bibliographique

[24] Hamzaoui.S ,Effet Des Parametres Reactionnels Sur L'elemination De La Tyrosine Et De L'histidine En Presence Des Substances Humiques Par Adsorption Sur Charbon Actif , Thèse De Doctorat, Université Mohamed Khider,Biskra,2017.

[25] Douadi.M, Etude De L'adsorption D'une Eau Polluée Par Des Hydrocarbures Sur Charbon Actif, Thème De Master, Universite Kasdi Merbah Ouargla, ,2017.

[26] Oscar.A, Elimination (Par L'adsorption Sur La Brique Activée) De Polluant Métallique Dans Les Eaux De La République Centrafricaine Et Les Pays En Voie De Développement .Aspects Texturaux, Physico-Chimiques (Electro) Cinétique Et Thermodynamiques, Thèse Doctorat , Université Lile1 Sciences Et Technologies ,France ,2014.

[27] Nouacer.S, Application Des Tiges De Dattes Dans l'adsorption De Métaux Toxiques De L'eau, Thèse de Doctorat, Universite Badji Mokhtar – Annaba, 2015.

[28] Moumenine.S, Elimination De Polluants Des Eaux D'usines Par Adsorption Sur Charbon De Chêne En Combinaison Avec Un Désinfectant, Ingenieur D'etat En Chimie, Universite Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2011

[29] Bentahar.Y, Caractérisation Physico-Chimique Des Argiles Marocaines : Application A L'adsorption De L'arsenic Et Des Colorants Cationiques En Solution Aqueuse, Thèse De Doctorat, Universite De Nice-Sophia Antipolis, France,2016.

[30] Sylvain .M, Etude De L'adsorption De Micropolluants Emergents Sur Des Tissus De Carbone Activé ,Thèse De Doctorat, Université Grenoble Alpes, France , 2015.

[31] Arris.S, Etude Expérimentale De L'élimination Des Polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous Produits De Céréales, Thèse De Doctorat, 2008

[32] Emna .E, Réactivité De Surface D'argiles Naturelles Etude De L'adsorption De Colorants Anioniques, These De Doctorat, Universite De Strasbourg, France ,2011.

Référence Bibliographique

[33] Mouaziz.S, Préparation Et Caractérisation Des Bentonites modifiées Par Des Sels De Bis-Imidazolium –Application A L’adsorption Du Bleu Telon. ,Master , Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2012.

[34]Barka.N, Etude Comparative Des Propriétés d'adsorption De Quelques Micro--Polluants Sur les Phosphates Naturels Et Le Charbon Actif , Université Ibn Zohr, Agadir,2004 .

[35]Hamouche.A ,Etude Cinétique Et Thermodynamique De L’adsorption Des Métaux Lourds Par L’utilisation Des Adsorbants Naturels, Thèse De Doctorat ,Université M’hamed Bougara-Boumerdes ,2013.

[36] Record – Cnrs(Record, Etude De L’adsorption-Désorption De Polluants Organiques Dans Les Sols. Approche Méthodologique Et Application Au Penta Chlorophénol Et Aux Hydrocarbures Aromatiques,1997.

[37] Derrouche.F ,Décoloration Par Adsorption Des Eaux Résiduaires Textiles Chargées En Colorants Acides Par Les Bentonites Locales ,Thèse De Magister ,Université M’hamed Bougara-Boumerdes ,2007.

[38] Nicolas .K , Utilisations De Charbons Actifs Dans Des Procédés D’adsorption De Composés Organiques Volatils Et Des Procédés De Catalyse Dans L’eau, Thèse De Doctorat, L’université D’artois,2010.

[39]Benamraoui.F, Elimination Des Colorants Cationiques Par Des Charbons Actifs Synthétisés A Partir Des Résidus De L’agriculture. Thèse De Magister, Université Ferhat Abbas Setif, 2014.

[40] Sedira.N, Etude De L'adsorption Des Métaux Lourds Sur Un Charbon Actif Issu De Noyaux De Dattes, Thèse De Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras,2013.

[41] Bouziane.N ,Elimination Du 2-Mercaptobenzothiazole Par Voie Photochimique Et Par Adsorption Sur la Bentonite Et Le Charbon Actif En Poudre ,Thèse De Magister , Université Mentouri De Constantine,2007.

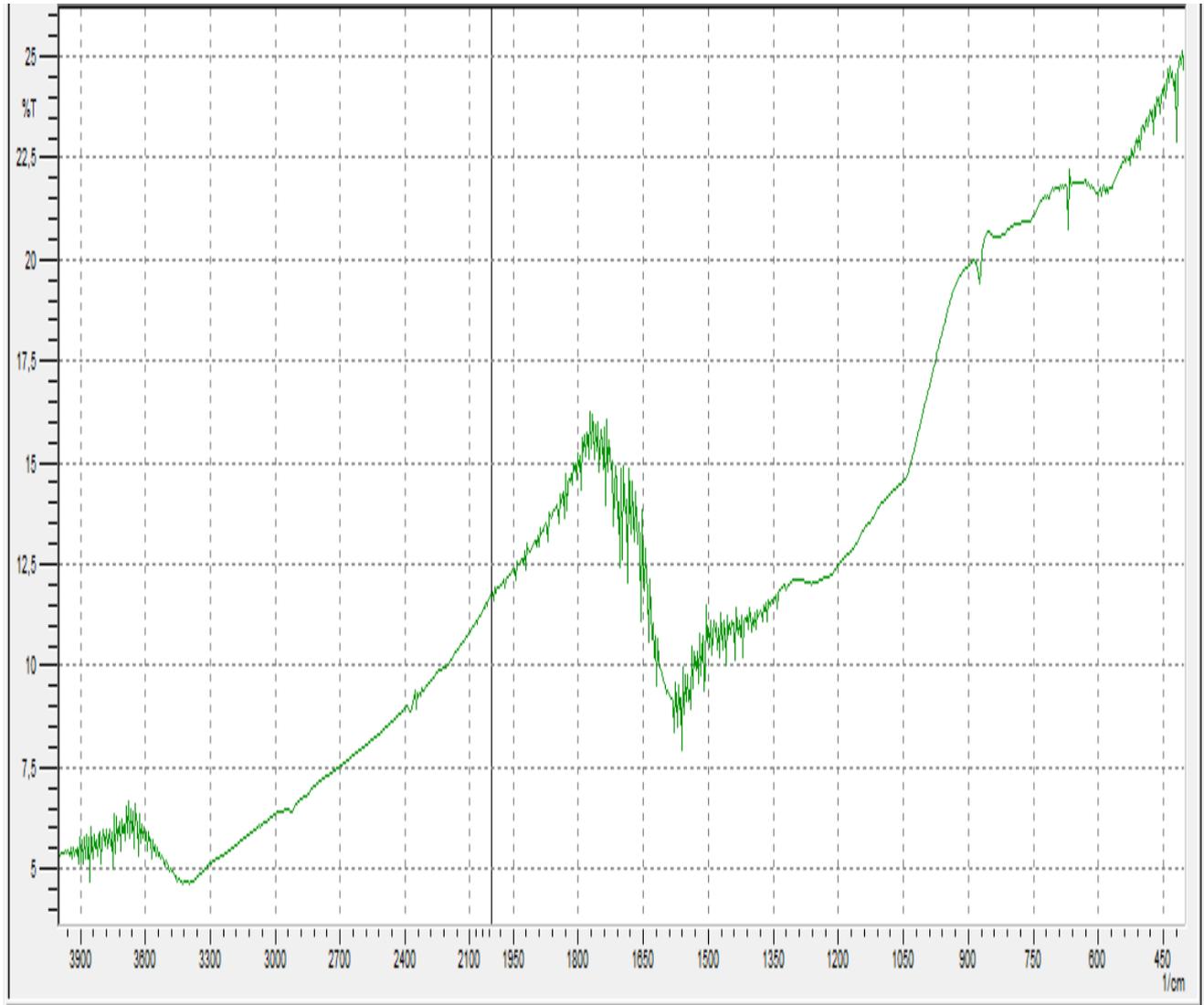
[42] Douadi. M Et Medaken. A, Etude De L'adsorption D'une Eau Polluée Par Des Hydrocarbures Sur Charbon Actif, Thèse De Master, Université Kasdi Merbah Ouargla,2017.

Référence Bibliographique

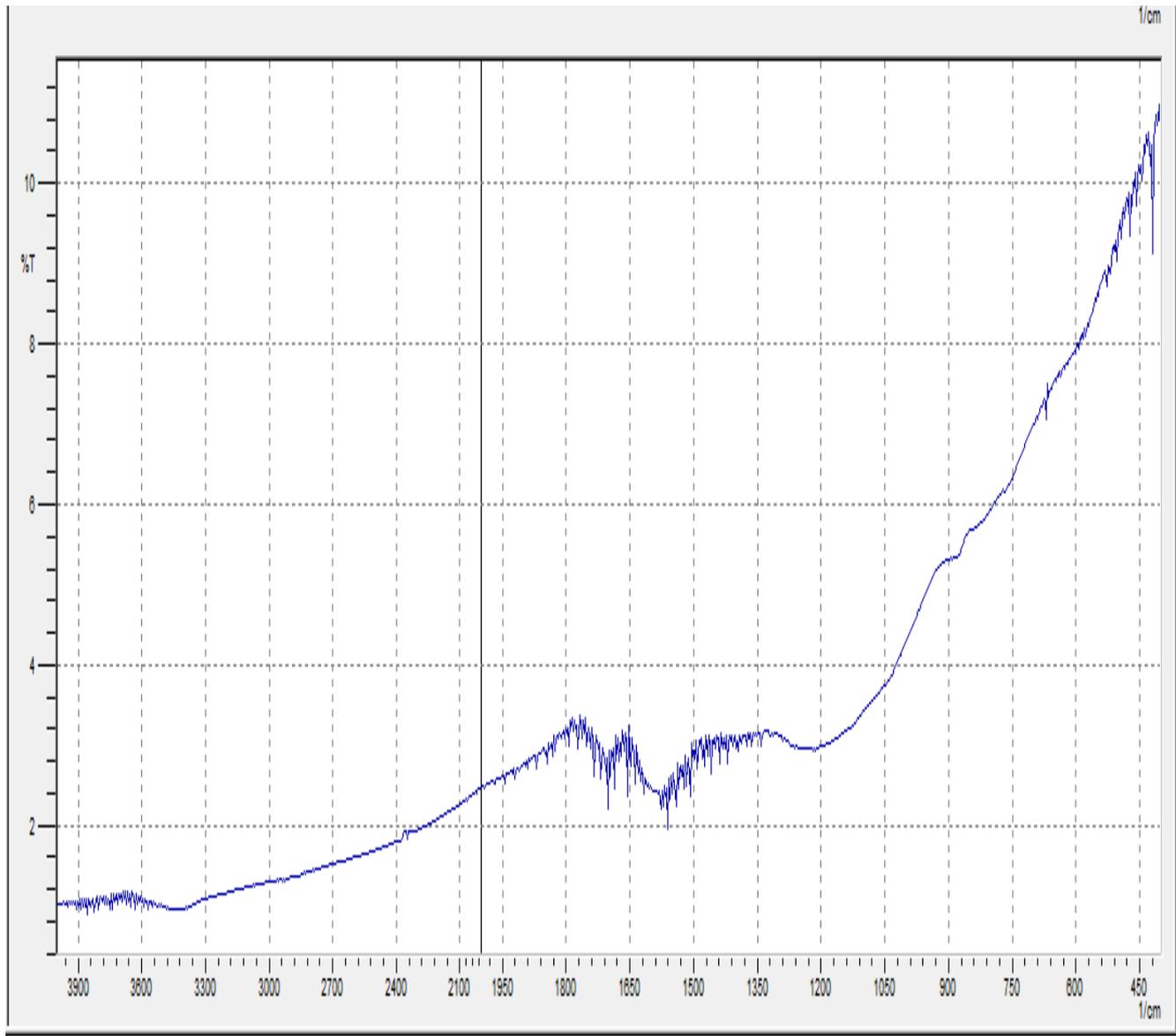
[43] Grah Patrick .A, Traitement Des Eaux Par Action Combinée De La photo catalyse Solaire Et De L'adsorption Sur Charbon actif : Conception Et Réalisation Du Procède, L'université Paul Verlaine, Metz, France, 2009.

Annexe

Le spectre d'analyse par infrarouge de charbon actif préparé avant et après l'adsorption



Spectres IR de charbon actif extrait de coques de noix avant l'adsorption.



Spectres IR de charbon actif extrait de coques de noix après l'adsorption .

Résumé

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution ; plusieurs procédés de traitement des eaux usées ,notamment physicochimiques ,sont mis en œuvre ,en particulier ,la technique de l'adsorption .

Le présente mémoire consiste a l'étude de l'adsorption de matériaux naturels(coques de noix) vis-à-vis de substances humique constituent une part importante de la matière organique des sol .les étapes chronologiques d'obtention du charbon actif poudre (CAP)ont été :le nettoyage ,séchage ,broyage ,tamisage et en fin un traitement thermique par pyrolyse et un traitement chimique par l'acide de citron .les essais ont été réalisés sur les substances humiques en solution synthétiques d'eau distillé ,ils ont montres une élimination remarquable des les 15 premières minutes. L'influence de paramètres réactionnels a été étudiée tels que :la masse d'adsorbant ,le temps de contact et la vitesse d'agitation .le rendement Maximin d'adsorption enregistrer dans notre cas est 91.6 l'étude de l'isothermes montre que les modèles de Langmuir et Freundlich décrit bien le processus d'adsorption de la substances humiques sur l'adsorbant .

Mots-clés : Adsorption, Substances humique, Coques de noix, Charbon actif.

ملخص

أصبحت حماية البيئة مصدر قلق كبير لمجتمعنا ، وبالتالي تطوير العمليات لتشجيع ولتحسين أساليب إزالة التلوث ، مع التركيز على الحد من عوامل التلوث ، عدة عمليات لمعالجة مياه الصرف الصحي ، ولا سيما الفيزيائية والكيميائية ، يتم تنفيذها ، على وجه الخصوص ، بتقنية الامتزاز .

تتكون هذه الرسالة من دراسة امتزاز المواد الطبيعية (قشور الجوز) فيما يتعلق بالمواد الدبالية ، والتي تشكل جزءاً مهماً من المادة العضوية للتربة ، والمراحل الزمنية للحصول على مسحوق الكربون المنشط (CAP): التنظيف ، التجفيف ، الطحن ، الغربلية ، وفي نهاية المعالجة الحرارية عن طريق الانحلال الحراري والمعالجة الكيميائية بحمض الليمون. أجريت الاختبارات على المواد الدبالية في محلول اصطناعي من الماء المقطر ، وقد أظهرت القضاء بشكل ملحوظ من أول 15 دقيقة. تمت دراسة تأثير معاملات التفاعل مثل: الكتلة الممتصة ووقت الاتصال وسرعة التحريك. مردود الامتزاز الأعظم في حالتنا هو 91.6% توضح الدراسة متساوية الحرارة تصف نماذج Langmuir و Freundlich جيداً عملية امتصاص المواد الدبالية على الممتزات.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، المواد الدبالية ، قشور الجوز ، الكربون المنشط