



Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE DES PROCÉDÉS DES MATÉRIAUX**

THÈME

**Application d'un charbon actif préparé à partir d'une plante sauvage
dans l'élimination de 2,4-dichlorophénoxyacide**

Présenté par

1-BENQUETTAT Oufaa Touatia.

2-ABDELSADOK Yousra.

Soutenu le 24. /26 / 2024 devant le jury composé de :

Président :	Mr CHOUIAH Abdelkader	Pr	Université de Mostaganem
Examineur :	MrTERMOUL Mourad	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Mme ATTOUTI Salima	MCA	Université de Mostaganem
Co-Encadreur	Mme BAGHDADA BENABED Fatma	Dr	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

ملخص

إن تلوث المياه ببعض المواد الكيماوية من مصدر صناعي، مثل: بعض الملوثات التي تكون سببا قويا في تدهور المحيط. يعد الامتزاز أحد التقنيات الأكثر استعمالا، في ميدان معالجة مياه المخلفات الصناعية. كما يعتبر الفحم النشط هو الممتز الأكثر استعمالا بفضل قدرته الكبيرة لامتزاز الأصناف العضوية. في هذا العمل قمنا بدراسة فعالية الفحم النشط المحضر في المخبر بواسطة النباتات البرية لتنقية المياه الملوثة، في هذه الدراسة اخترنا معالجة الماء الذي يحتوي على الملوث (مبيدات الأعشاب) بعملية الامتزاز. تجاربنا تتطوي على دراسة تأثير أهم العوامل الفيزيوكيميائية المؤثرة على عملية الإمتزاز ، مثل: (مدة الاتصال، التركيز الابتدائي للملوث، كتلة الفحم النشط، حموضة المحلول). لونغمير وفرانديش. سلوك امتزاز هذا الملوث في حالة التوازن تم فحصه بالنموذجين المستخدمين إلى حد كبير. تخضع حركية الامتزاز لحركية الترتيب 2 معطيات التوازن كانت أكثر تناسقا مع هذين النموذجين. حركية الامتزاز أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن العملية عفوية وماصة للحرارة. الكلمات المفتاحية: التلوث، الامتزاز، الفحم النشط، النباتات البرية.

Summary

Water pollution by certain chemicals of industrial origin, such as certain pollutants, constitutes a source of environmental degradation. Adsorption is one of the most used techniques in the field of industrial waste water treatment and activated carbon is the most used adsorbent because of its high capacity for adsorption of organic species.

In this work we studied the effectiveness of powdered activated carbon prepared in the laboratory based on a wild plant to purify contaminated water. In this study we chose to treat water containing pollutant (herbicide) with the adsorption process, Our experiments consist of studying the influence of the main parameters influencing the adsorption process such as the contact time, the initial concentration of the pollutant, the mass of coal and the pH of the solution.

The adsorption behavior of this pollutant at equilibrium was examined by two widely used isotherm models Langmuir and Freundlich. The equilibrium data were much more in agreement with these two models. The adsorption kinetics is governed by second-order kinetics and the thermodynamic study showed that the process is spontaneous and endothermic.

Keyword: Pollution, adsorption, activated carbon, wild plant.

Résumé

La pollution des eaux par certains produits chimiques d'origine industrielle telle que certains polluants, constitue une source de dégradation de l'environnement. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées dans le domaine de traitement des eaux de rejet industrielle et le charbon actif est l'adsorbant le plus employé à cause de sa grande capacité d'adsorption des espèces organiques.

Dans ce travail on a étudié l'efficacité d'un charbon actif poudre préparé au laboratoire à base d'une plante sauvage pour épurer des eaux contaminées, dans cette étude on a choisi de traiter l'eau contenant de polluant (herbicide) par le procédé de l'adsorption, Nos expériences consistent à étudier l'influence des principaux paramètres influençant sur le processus adsorption tel que le temps de contact, la concentration initiale du polluant, la masse de charbon et le pH de la solution

Le comportement d'adsorption de ce polluant à l'équilibre a été examiné par deux les modèles des isothermes largement utilisés Langmuir et Freundlich. Les données d'équilibre étaient beaucoup plus en accord avec ces deux modèles. la cinétique d'adsorption est régie par une cinétique d'ordre deux et l'étude thermodynamique a montré que le processus spontané et endothermique.

Mots clés : la Pollution, l'adsorption, charbon actif, herbicide.

Remerciements

Nous sommes arrivées à la dernière phase de la rédaction de ce mémoire, une étape à la fois difficile et particulièrement significative pour nous.

Avant tout, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Dieu tout-puissant, qui nous a donné la force et la détermination nécessaires pour mener à bien ce long et ardu travail.

En effet, tout au long de ce parcours de recherche, nous avons pu compter sur le soutien inestimable de nombreuses personnes, sans lesquelles ces travaux n'auraient jamais pu voir le jour.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude envers tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Tout d'abord, nous souhaitons remercier notre encadrante, Dr.S.ATTOUTI, pour sa guidance experte, sa patience et sa disponibilité tout au long de ce processus. Ses conseils éclairés ont été d'une importance capitale pour orienter nos recherches et nous encourager à repousser nos limites.

Nous tenons également à exprimer notre reconnaissance envers les membres de jury, Mr A.CHOUIAH professeur à l'université de Mostaganem président et Mr M.TERMOUL maître de conférences examinateur, pour leur expertise et leurs précieux commentaires qui ont grandement enrichi ce travail. Leurs suggestions constructives nous ont permis d'affiner nos idées et d'améliorer la qualité de ce travail.

Nos remerciements vont également à notre Co-encadrante au niveau de laboratoire Mme. F.BAGHDAD BENABED, qui a partagée avec nous ses connaissances, ses idées et son soutien tout au long de cette aventure scientifique. Sa présence et sa collaboration a été une source constante d'inspiration et de motivation.

Nous n'oublierons pas de souligner le rôle important joué par nos parents et nos proches. Leur amour, leur soutien indéfectible et leurs encouragements ont été une véritable force qui nous a permis de surmonter les obstacles et de persévérer dans cette entreprise exigeante.

Dédicace

Je dédie ce projet : à l'homme, mon précieux offre du Dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père Harrag Avec mes meilleurs vœux pour son rétablissement.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non âmes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse: mon adorable mère Fatima.

A mes frères, Hamza et Akram.

À ma tante, Hafida à ma chère grand-mère a toute ma famille et a toutes mes amies, et surtout Farah, Bouchra. Merci pour leurs amours et leurs encouragements. Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

A chère enseignante Mme ATTOUTI Salima. Sans oublier mon binôme Yousra pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

BENGHETTAT Wafaa

Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux être les plus chers, à mon cœur à l'homme, mon précieux offre du dieu: mon cher père Ahmed, grâce à ton soutien, tes conseils, tes orientations, ton aide et tes prières que je suis là.

Espérant que je suis à la hauteur de tes pensées. Que dieu te donne de la santé et te protège pour nous.

Ma source de tendresse la femme la plus patiente, ma chère mère Halima qui m'a soutenu durant toute ma vie, qui m'a aidé durant mes années d'études, qui m'a appris d'aimer le travail et le bon comportement, je la remercie pour ses encouragements, ses sacrifices, et ses prières depuis le premier pas d'études jusqu'à ce jour-là.

Espérant que je suis à la hauteur de tes pensées. Que dieu te donne de la santé et te protège pour nous.

A ma chère sœur Imen tu es mon bâton. Je te souhaite la réussite dans ton parcours académique, professionnel et personnel. Son mari Ibrahim, Pour son soutien et ses conseils précieux tout au long de mes études.

A mes petits princes Ouwais et Abdelbassit, que Dieu vous protègent pour nous et vous donne la santé et la réussite.

A mon adorable petite sœur Hadjer qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille, que Dieu te garde pour nous.

A mon partenaire au cours de ce travail Wafaa, que Dieu te donne ce que tu souhaites.

A ma grande famille, du bébé jusqu'aux grands-parents.

A toutes mes amies, et surtout Hind et Ikram.

Et à tous ceux qui aiment le bon travail et ne reculent pas devant les obstacles de la vie.

ABDELSADOK Yousra



Contents

ملخص.....	1
Summary	1
Résumé.....	2
Remerciements	3
Dédicace	4
Dédicace	5
Introduction générale.....	1
1. Chapitre I : Pollution des Eaux.....	1
1.1- Introduction	2
1.2- La pollution des eaux	2
1.3- Types de pollution des eaux.....	3
1.3.1- La pollution organique	3
1.3.2- La pollution chimique.....	3
1.4- Les sources de polluants des eaux	3
Les origines de la pollution de l'eau varient également; elles peuvent être :	3
1.4.1- Source naturelle	3
1.4.2- Source industrielle.....	3
1.4.3- Source agricole	3
1.4.4- Source microbiologique	4
1.4.5- Source urbaine et domestique.....	4
1.1- Généralités	4
1.2- Définition.....	5
1.3- Types d'herbicides.....	5
1.3.1- Herbicides synthétiques.....	6
1.3.2- Herbicides Naturels	6
1.4- Les groupes d'herbicides	6
1.4.1- Les herbicides de prélevée	6
1.4.2- Les herbicides de post-levée	6
1.4.3- Les herbicides totaux	7
1.5- Principales familles d'herbicides	7
1.5.1- Herbicides à pénétration racinaire.....	7
1.5.2- Herbicides à pénétration foliaire	7
1.5.3- Herbicides de contact.....	7

1.5.4- Herbicides systémiques.....	7
1.6- Toxicité des herbicides	8
1.6.1- Impact sur l'homme	8
1.6.2- Impact sur l'animal.....	9
1.6.3- Impact sur l'environnement.....	9
1.7- Composition et formulation des herbicides.....	10
1.7.1- La Composition.....	10
1.7.2- La formulation	10
2. Chapitre II :Adsorption.	1
2.1- Généralité.....	14
2.2- Le mécanisme d'adsorption	14
2.2.1- Diffusion externe.....	15
2.2.2- Diffusion interne	15
2.2.3- Diffusion de surface	15
2.3- Les types d'adsorption	15
2.3.1- La physisorption	15
2.3.2- La chimisorption.....	15
2.4- Facteurs influençant sur l'adsorption	16
2.4.1- Surface spécifique	16
2.4.2- Porosité	17
2.4.3- Nature de l'adsorbat	17
2.4.4- Polarité	17
2.4.5- pH.....	17
2.4.6- Température	17
2.4.7- Effet de l'agitation	18
2.5- Type d'adsorbants.....	18
2.6- Isothermes d'adsorption.....	19
2.7- Classification types d'isothermes d'adsorption	20
2.8- Types d'isothermes d'adsorption.....	21
2.8.1- Modèle de Langmuir	21
2.8.2- Isotherme de Freundlich	22
2.8.3- Isotherme d'adsorption de Temkin.....	22
2.9- Les modèles cinétiques d'adsorption.....	23
2.9.1- Modèle de pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	23

2.9.2- Modèle de pseudo second ordre	23
2.10- Thermodynamique d'adsorption	24
3. Chapitre III:Charbon actif.	1
3.1- Introduction	29
3.2- Définition.....	29
3.3- Différentes formes de charbon actif.....	30
3.3.1- Le charbon actif en poudre	30
3.3.2- Le charbon actif en grains	30
3.3.3- Le charbon actif Extrudé	31
3.4- Fabrication du charbon actif	31
3.4.1- Etape de calcination ou carbonisation (ou pyrolyse).....	32
3.4.2- Etape d'activation.....	33
3.5- Caractérisation chimique et physique.....	34
3.5.1- Le volume poreux et la taille des pores	34
3.5.2- La surface spécifique	34
3.5.3- La taille des grains	34
3.5.4- La densité	34
3.5.5- Indice d'iode.....	34
3.5.6- Le taux de cendre	35
3.5.7- L'indice de bleu de méthylène	35
3.5.8- Les fonctions de surface.....	35
4. Chapitre IV:Partie expérimentale.	1
4.1- Introduction	39
4.2- Préparation du charbon actif	39
4.3- Activation chimique par l'hydroxyde de potassium (KOH)	39
4.4- Caractérisation du charbon actif.....	41
4.4.1- Indice d'iode.....	41
4.4.2- Indice du Bleu de Méthylène	41
4.4.3- pH _{pzc} du charbon	42
4.5- Application à l'adsorption.....	42
4.5.1- L'élimination du 2,4 D par un charbon actif	42
4.6- Optimisation des paramètres d'adsorption	46
4.6.1- Effet de concentration	46
4.7- L'étude des paramètres influençant l'adsorption.....	47

4.7.1- Effet du temps sur l'adsorption du 2,4-D par le charbon actif	47
4.7.2- L'effet de la dose	49
4.7.3- Effet du pH	50
4.7.4- L'étude cinétique.....	51
4.7.5- Isothermes d'adsorption	55
4.7.6- Etude thermodynamiques.....	57
4.7.7- Les fonctions thermodynamiques.....	58
Conclusion générale.....	61

Liste des figures

<u>Figure I. 1: Pollution de l'eau (Photo de Yogendra Singh provenant de Pexels).</u>	2
<u>Figure I. 2: Devenir des herbicides dans l'environnement.</u>	5
<u>Figure I. 3: Effets sur la santé des produits chimiques.</u>	9
<u>Figure II. 4: Physisorption vs Chimisorption.</u>	19
<u>Figure II. 5: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.</u>	20
<u>Figure III. 6: Les étapes principales de fabrication du charbon actif.</u>	32
<u>Figure III. 7: Structure physico-chimique du charbon actif.</u>	33
<u>Figure III. 8: Répartition des pores d'un adsorbant.</u>	34
<u>Figure IV. 9: Changement de pourcentage d'élimination du 2,4-D en fonction des doses.</u>	49
<u>Figure IV. 10: Effet du pH sur l'adsorption du 2,4-D par CA.</u>	51
<u>Figure IV. 11: Cinétique d'adsorption de 2,4-D par le CA pseudo-ordre 1.</u>	53
<u>Figure IV. 12: Cinétique d'adsorption de 2,4-D par le CA pseudo-ordre 2.</u>	53
<u>Figure IV. 13: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption 2,4-D sur CA.</u>	56

Liste des tableaux

<u>Table II.1: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption Chimique.</u>	18
<u>Table IV.2: Propriétés physiques et Propriétés chimiques de l'acide 2,4-D.</u>	43
<u>Table IV. 3: Représentation les conditions de conservation de l'acide 2,4-D.</u>	43
<u>Table IV. 4: Etablissement de la courbe d'étalonnage 2,4-D.</u>	45
<u>Table IV. 5: Etude de la concentration de l'adsorption du 2,4-D.</u>	46
<u>Table IV. 6: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du 2,4-D.</u>	48
<u>Table IV. 7: Détermination des doses (g/l) pour l'adsorption du 2,4-D.</u>	49
<u>Table IV. 8: Évolution du taux d'élimination en fonction du pH.</u>	50
<u>Table IV. 9: Résultats de cinétique de 2,4-D sur l'adsorption de CA.</u>	51
<u>Table IV. 10: Paramètres cinétique d'adsorption du 2,4-D.</u>	54
<u>Table IV. 11: Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de 2,4-D.</u>	57
<u>Table IV. 12: Etude du l'effet de la température sur l'adsorption de 2,4-D par CA.</u>	57
<u>Table IV. 13: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du 2,4-D.</u>	59

Liste des symboles

2,4-D : Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.

HCl : Hydroxyde de sodium.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

CA : Charbon actif.

CAP : Charbon actif en poudre.

CAG : Charbon actif en grains.

PH : Potentiel d'Hydrogène.

Ph PCZ : Point de charge zéro de potentiel d'hydrogène.

M : Molaire (mol/l).

N : Normalité.

°C : Le degré Celsius.

% : Pour cent.

t : Temps.

Co : Concentration initial de soluté (mg/l).

m : Masse de l'adsorbant (g).

V : Volume de solution (l).

qm, Cm : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

K_L : Constante de l'équilibre d'adsorption selon Langmuir.

K_F : Constante de la relation de Freundlich.

k₁ : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo 1er ordre (min⁻¹).

k₂ : Constante de vitesse pour une cinétique du 2eme ordre (g.mg⁻¹ .min⁻¹).

n : Coefficient de l'équation de Freundlich.

b : Constante de Langmuir.

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg. g⁻¹ d'adsorbant sec).

A ou Abs : Absorbance.

ε : Coefficient spécifique d'absorbance. (mol⁻¹ .l.cm⁻¹).

L : Longueur de la cuve (cm).

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température absolue.

R(%) : Rendement d'élimination de phénol ou verte malachite.

T:Facteur de transmission ou transmittance.

I, I₀: Intensité du fais c eau émergente incident.

l:Epaisseur de la cuve.

ΔG : Variation de l'enthalpie libre du système réactionnel

ΔH : l'enthalpie.

ΔS : l'entropie.

Introduction générale

L'eau est une ressource essentielle pour la vie et les écosystèmes mondiaux. Elle répond aux besoins fondamentaux de l'humanité et joue un rôle crucial dans le développement, en alimentant l'agriculture, la pêche, la production d'énergie, l'industrie, les transports et le tourisme. De plus, l'eau est vitale pour tous les écosystèmes de la planète. Cependant, nous faisons face à une crise mondiale de l'eau [1]. Le traitement des eaux est donc indispensable pour préserver notre environnement et limiter l'impact de la pollution liée aux activités humaines. L'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde pour éliminer les différents polluants dans les réseaux d'eaux usées [1].

Parmi les polluants dangereux, les herbicides qui sont très utilisés dans diverses utilisations dans plusieurs domaines tels que l'agriculture, les espaces verts et les paysagers, les jardins et les espaces résidentiels, et aussi dans la sylviculture.

C'est dans le cadre d'éliminer cette source de pollution que s'inscrit ce travail. Il s'agit de préparer un charbon actif à partir des plantes sauvages et son utilisation dans l'épuration des eaux usées urbaines polluées par l'herbicide 2.4-D.

Dans la première partie, le premier chapitre, nous présentons une généralité sur les eaux usées, les types et les sources de pollution, les différents types groupes et familles des herbicides ainsi qu'il indique leurs toxicités.

Le deuxième chapitre de cette mémoire présente une étude bibliographique relative au phénomène d'adsorption ; leurs types et différentes isothermes en phase liquide solide.

Dans la deuxième partie, nous exposons les produits et les matériels ainsi que la méthode de préparations du charbon actif à partir des plantes sauvages. Les résultats expérimentaux ainsi que leur discussion sont présentés dans cette partie. Nous exposons au niveau de ce chapitre aussi les résultats obtenus par l'influence des paramètres (la concentration du polluant, le pH de la solution, la masse d'adsorbant, le temps de contact, la température de la solution, la cinétique d'adsorption) sur l'adsorption par le charbon actif, ainsi que nous donnons les isothermes d'adsorptions ajustés selon les modèles de Freundlich et de Langmuir, la cinétique d'adsorption a été étudiée.

1. Chapitre I : Pollution des Eaux

1.1-Introduction

La pollution est définie comme l'introduction dans un milieu naturel de substances provoquant sa dégradation [1].

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie, de la flore et de la faune aquatiques; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel [2].

Ce phénomène peut atteindre tous les milieux tels que les fossés, les rivières, les fleuves, les canaux, les lacs, la mer, ainsi que les eaux souterraines [3].

1.2- La pollution des eaux

Les activités humaines entraînent une dégradation de la qualité de l'eau, emmenant à une pollution physique, chimique, biologique ou bactériologique. Cette pollution impacte négativement les conditions de vie des plantes et des animaux dans les écosystèmes aquatiques, ainsi que l'équilibre global du milieu naturel. De plus, cela gêne les différentes utilisations de l'eau [2].



Figure I. 1:Pollution de l'eau (Photo de Yogendra Singh provenant de Pexels)[04].

1.3- Types de pollution des eaux

1.3.1-La pollution organique

Les métaux lourds existent souvent dans l'environnement sous forme de traces solides dans le sol et pénètrent dans la circulation par érosion, ce qui les amène à former des solutions ou des suspensions. Ils proviennent de nombreuses activités industrielles utilisant des métaux et peuvent donc être rejetés dans l'environnement [5].

1.3.2-La pollution chimique

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans les cours d'eaux, par exemple: les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autres sels, ainsi que des ions métalliques.

Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories: Les substances chimiques dites indésirables, les pesticides, les produits apparentés, les détergents et les colorants et autres éléments toxiques [6].

1.4-Les sources de polluants des eaux

Les origines de la pollution de l'eau varient également; elles peuvent être :

1.4.1-Source naturelle

Les progrès technologiques ont montré que certains contaminants présents dans l'eau et les sols ont des sources naturelles. Cette accumulation naturelle est le résultat de processus géologiques. Les éruptions volcaniques et les marées noires sous-marines peuvent également être responsables de cette pollution [7].

1.4.2-Source industrielle

Elle provient des déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation des matières premières en produits industriels. Les eaux usées industrielles peuvent être à l'origine de pollutions organiques (industrie agroalimentaire, papeteries), chimiques (tanneries, usines, textiles...) ou physiques (chauffage des centrales thermiques, matières en suspension dans les industries minières ou sidérurgiques); elles peuvent également être dues au stockage inapproprié causé par une infiltration de produits toxiques, une fuite des réservoirs de stockage ou des accidents lors du transport de matières dangereuses [3].

1.4.3-Source agricole

La pollution liée aux activités agricoles a continué de prendre de l'ampleur et elle est devenue une des principales sources de polluants qui affectent la santé des cours d'eau et la

santé humaine. À l'origine de la dégradation de la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines, on trouve l'utilisation irrationnelle des fertilisants et des pesticides. Cette gestion déficiente des engrais et des pratiques culturales entraîne la migration de plusieurs contaminants, tels que les nitrates, les micro-organismes et les pesticides vers les sources d'eau potable. Les fertilisants, nitrates et phosphates, concourent à l'eutrophisation (prolifération des algues) des eaux, dont les conséquences économiques (impact sur le tourisme, la pisciculture, la conchyliculture...) s'ajoutent au dommage environnemental et écologique [2].

1.4.4-Source microbiologique

La contamination microbiologique est une forme de pollution de l'eau provoquée par la présence de microorganismes pathogènes : les virus, les parasites ou les bactéries. Elles peuvent présenter une dégradation de la santé humaine ou animale [3].

1.4.5-Source urbaine et domestique

La pollution est répandue dans l'espace et dans le temps; elle s'inscrit dans la durée et concerne de vastes zones. En effet, les pratiques agricoles et d'élevages actuels influencent fortement les institutions et la qualité de l'eau. L'utilisation massive d'engrais et de produits chimiques pour le traitement des plantes détruit la vie dans les rivières, rendant les eaux de surface et souterraines impropres à la consommation humaine (et parfois même animale). Le transfert des engrais et des pesticides vers les eaux souterraines s'effectue soit par pénétration sur toute la surface des terres agricoles, soit par rejet dans des puits perdus, des puisards et des fosses souterraines. La pratique de l'irrigation a accéléré le transfert. L'élevage intensif de bovins et de volailles produit de grandes quantités de fumier azoté, qui doivent être stockés dans des réservoirs scellés avant d'être utilisés comme engrais. [8]

Les herbicides

1.1-Généralités

Le terme « pesticide » est une appellation générique pour toutes les substances « molécules » ou produits « formulations » éliminant les organismes nuisibles, qu'ils soient utilisés dans le secteur agricole ou pour d'autres applications.

Selon le premier critère de classification, il existe principalement trois grandes catégories de pesticides qui sont : les herbicides, les fongicides et les insecticides.

Les herbicides représentent les pesticides les plus utilisés dans le monde toutes cultures confondues. Ils sont destinés à éliminer les végétaux rentrant en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. [9]

1.2-Définition

Un produit herbicide est un type de pesticide défini comme une substance active ou une préparation ayant la propriété de tuer les végétaux. Le terme « désherbant » est un synonyme d'herbicide. En protection des cultures, les herbicides sont employés pour lutter contre les adventices, ou mauvaises herbes, destinées à détruire ou à limiter la croissance des végétaux, qu'ils soient herbacés ou ligneux. Ils peuvent être utilisés, selon leur mode d'action, en pré ou post-levée. On distingue:

- o Les désherbants sélectifs, les plus nombreux.
- o Les débroussaillants et désherbants totaux
- o Les défanants qui détruisent la partie aérienne des végétaux. Ils sont par exemple utilisés pour la récolte mécanique de la pomme de terre ou de la betterave.
- o Les anti-germes, qui empêchent le démarrage de la végétation, par exemple, les oignons ou pommes de terre destinés à l'alimentation. [10]

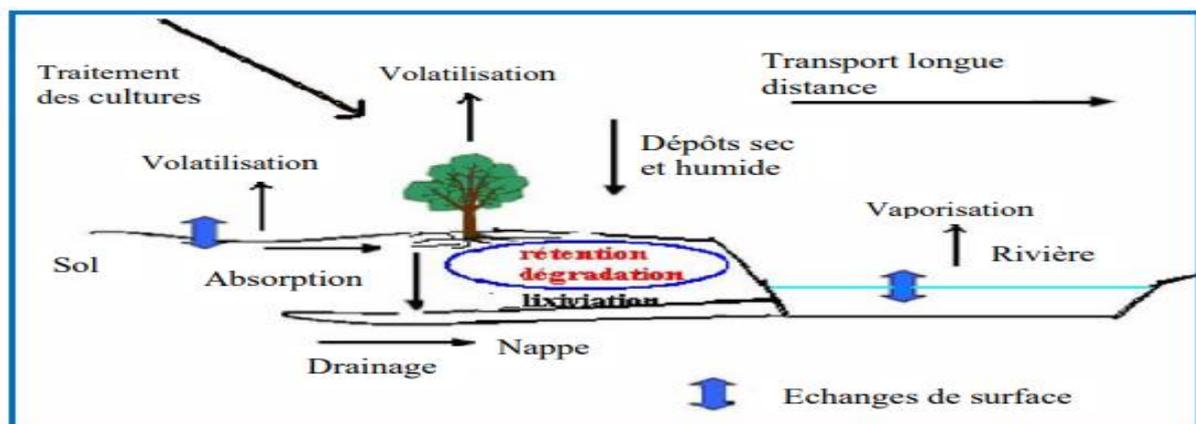


Figure I. 2: Devenir des herbicides dans l'environnement. [11]

1.3-Types d'herbicides

1.3.1-Herbicides synthétiques

⊗ **Sélectifs** : utilisés pour tuer des variétés végétales données tout en laissant la récolte relativement intacte.

⊗ **Non sélectifs** : utilisés pour dégager des terrains vagues et tuer tous les végétaux et les matériaux avec lesquels ils entrent en contact.

1.3.2-Herbicides Naturels

Certaines plantes ont la capacité de générer leurs propres herbicides organiques, comme le noyer de Juglans, que l'on trouve dans les régions tempérées et chaudes, principalement dans l'hémisphère nord. Ces herbicides naturels, bien que généralement plus chers et moins puissants que les alternatives synthétiques, sont couramment utilisés en conjonction avec des méthodes culturelles et mécaniques de contrôle des mauvaises herbes. D'autres exemples d'herbicides naturels comprennent les épices, le vinaigre, la vapeur et les flammes. [10]

1.4-Les groupes d'herbicides

- Il existe trois grands groupes d'herbicides : les herbicides de pré-levée, les herbicides de post levée et les herbicides totaux.

1.4.1-Les herbicides de prélevée

La première distribution de ces herbicides a eu lieu dans les régions tropicales, ciblant spécifiquement les cultures de rotation du coton et les cultures industrielles comme la canne à sucre. Ces herbicides ont facilement gagné en popularité en raison de leur large gamme d'efficacité et de leur application pendant une période spécifique juste après le semis. Cependant, leur efficacité dépend fortement de l'état physique du sol. Ils ne peuvent pas être utilisés sur un sol trop grumeleux ou recouvert d'épaisses couches de paillis. La disponibilité de ces herbicides dans la solution du sol est influencée par la texture du sol. Des couches d'argile ou des colloïdes de matière organique absorbent le produit. A l'inverse, un sol sableux augmente le risque de phytotoxicité. La pluie, qu'elle survienne avant ou après l'application, favorise généralement la diffusion de ces herbicides à la surface du sol. Cependant, si une pluie érosive survient après l'application, elle peut provoquer un ruissellement et entraîner le produit. [10]

1.4.2-Les herbicides de post-levée

Lorsqu'il s'agit de cultiver du riz ou de la canne à sucre, des herbicides sont couramment utilisés et la sélection de ces herbicides est basée sur les types de mauvaises herbes présentes. Ces produits sont conçus pour cibler des types spécifiques de mauvaises herbes : ils peuvent

supprimer les dicotylédones herbacées et autres mauvaises herbes dans la culture du maïs, du riz ou de la canne à sucre, ou ils peuvent rapidement brûler les mauvaises herbes vivaces et réduire leurs parties aériennes dans la culture du coton ou des légumineuses. L'efficacité de ces herbicides n'est pas influencée par le type ou l'état du sol. Cependant, leur efficacité peut être diminuée par la pluie, car celle-ci peut emporter l'herbicide appliqué sur le feuillage. L'intervalle de temps requis entre la pulvérisation et la pluie varie en fonction de l'herbicide spécifique et de l'intensité des précipitations. De plus, déterminer la date optimale d'application de ces herbicides peut parfois s'avérer une tâche difficile. [10]

1.4.3-Les herbicides totaux

Ce sont les plus répandus; ce sont des produits de post-levée des mauvaises herbes. Ils peuvent être employés à diverses périodes du cycle cultural, en traitement en plein ou en localisé si la culture n'est pas installée, en traitement dirigé en cours de culture. [10]

1.5-Principales familles d'herbicides

Les structures chimiques des herbicides sont complexes. Bien que chaque un de ses derniers a ses propriétés particulières, les herbicides d'une même famille présentent des structures chimiques semblables et de nombreuses caractéristiques. Ils se distinguent par rapport à leur voie de pénétration dans les végétaux et à leur déplacement dans la plante :

1.5.1-Herbicides à pénétration racinaire

Appliqués sur le sol, ils pénètrent par les organes souterrains des végétaux (racines, graines, plantules) ; ce sont les traitements herbicides de prélevée, effectués avant la levée de la plante considérée (culture ou mauvaise herbe).

1.5.2- Herbicides à pénétration foliaire

Appliqués sur le feuillage, ils pénètrent par les organes aériens des végétaux (feuilles, pétioles, tiges) ; ce sont les traitements herbicides de post-levée, effectués après la levée de la plante considérée (culture ou mauvaise herbe).

1.5.3-Herbicides de contact

Herbicides qui agissent après pénétration plus ou moins profonde dans les tissus, sans aucune migration d'un organe à un autre de la plante traitée.

1.5.4-Herbicides systémiques

Herbicides capables d'agir après pénétration et migration d'un organe à un autre de la plante traitée. [12]

1.6-Toxicité des herbicides

1.6.1-Impact sur l'homme

Les herbicides, tout comme d'autres types de pesticides, peuvent présenter un niveau de toxicité modéré, qui dépend de plusieurs facteurs tels que le climat, le sol, la plante traitée et les techniques d'application. L'exposition à certains pesticides a été scientifiquement démontrée comme étant capable d'affaiblir le système immunitaire, hormonal et nerveux. De plus, ils peuvent avoir des effets cancérogènes, notamment sur les poumons, le cerveau, l'intestin, la prostate, ainsi que sur des cancers plus rares tels que ceux des lèvres, de l'ovaire, du cerveau, du mélanome cutané et des cancers du système hématopoïétique tels que les leucémies, les myélomes et les lymphomes.

Des études réalisées sur des rats ont clairement démontré les effets nocifs du méthyl parathion sur le système de reproduction.

Chez les femmes exposées à des pesticides, il a été observé une augmentation du risque de mortalité intra-utérine et une réduction de la croissance fœtale. Des résidus de pesticides ont également été détectés dans le cordon ombilical et le lait maternel, ce qui pourrait expliquer les problèmes de développement du fœtus, les malformations congénitales et les anomalies du système nerveux central.

Il est important de noter que les effets des pesticides peuvent varier en fonction de nombreux facteurs tels que le type de pesticide, la dose, la durée et la voie d'exposition, ainsi que la sensibilité individuelle. De plus, les réglementations et les pratiques d'utilisation des pesticides diffèrent d'un pays à l'autre, ce qui peut influencer les niveaux d'exposition et les risques associés.

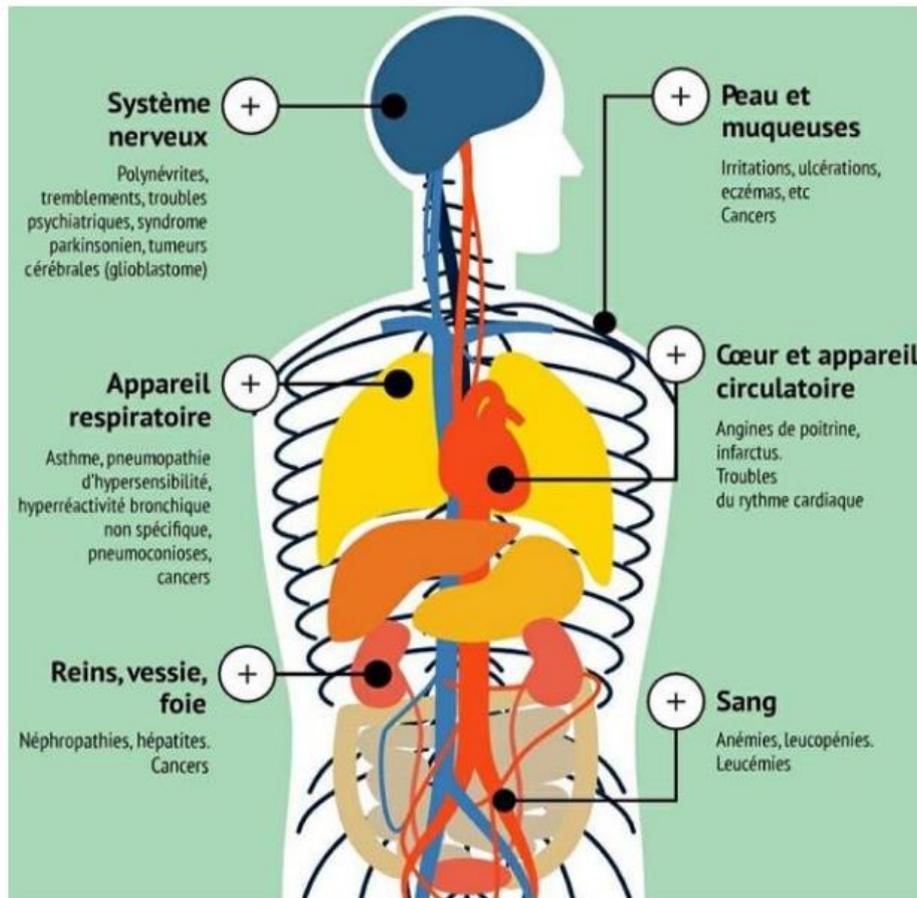


Figure I. 3: Effets sur la santé des produits chimiques. [13]

1.6.2-Impact sur l'animal

Les herbicides peuvent avoir des conséquences mortelles sur les mammifères, en particulier lorsqu'ils ingèrent de la nourriture contaminée. Des cas de mortalité massive ont été observés lors de grandes opérations de lutte utilisant des herbicides organochlorés. En ce qui concerne les oiseaux, de nombreux cas de décès ont été recensés suite à l'ingestion directe de granulés herbicides ou d'insectes ayant eux-mêmes ingéré des substances toxiques. Ces situations démontrent les effets nocifs que les herbicides peuvent avoir sur les animaux, tant par la contamination directe de leur alimentation que par l'effet indirect sur leur chaîne alimentaire. Il est donc essentiel de prendre en compte les impacts environnementaux et les risques potentiels pour la faune lors de l'utilisation de ces produits chimiques. [14]

1.6.3-Impact sur l'environnement

Les herbicides contribuent de manière diffuse et chronique à la pollution environnementale. Ils contaminent le sol, affectant les bactéries, les champignons, les algues, les vers de terre et les insectes, ce qui nuit à la fertilité du sol. Les vers de terre, essentiels à la fertilité, sont particulièrement touchés par les herbicides via l'eau polluée, tandis que les herbicides

présents sur les plantes ou dans le sol peuvent atteindre les écosystèmes aquatiques par le ruissellement, polluant ainsi les eaux souterraines. Cette contamination a des conséquences à long terme sur les écosystèmes, perturbant les chaînes alimentaires et la biodiversité. Il est donc crucial de mettre en place des pratiques agricoles et d'utilisation des herbicides respectueuses de l'environnement pour minimiser ces effets néfastes. [14]

1.7-Composition et formulation des herbicides

1.7.1-La Composition

Comme pour tous les autres pesticides, un herbicide est un produit commercialisé sous un nom commercial par un distributeur ou un fabricant. Ce produit est composé de deux types de constituants :

Les matières actives sont responsables de l'activité herbicide de produit. Elles sont conçues pour détruire les mauvaises herbes ciblées.

Les formulants, quant à eux, ont deux rôles principaux dans la formulation de l'herbicide. Tout d'abord, ils agissent en tant que charges ou solvants, contribuant à la dilution des matières actives. Ensuite, ils peuvent inclure d'autres produits qui améliorent la préparation de l'herbicide.

Parmi ces produits figurent des agents mouillants, des adhésifs, des émulsifiants, des stabilisants, des colorants et d'autres additifs similaires. [15]

1.7.2-La formulation

La formulation d'un produit phytopharmaceutique fait référence à sa présentation physique sur le marché. Le type de formulation revêt une grande importance dans la manipulation des produits, notamment lors de la fabrication, du transport, du stockage et de la préparation des bouillies. Les formulations peuvent prendre différentes formes, telles que solides, liquides ou auto-suspensibles. Parmi les formes de formulation les plus couramment rencontrées, on trouve les suivantes :

1.7.2.1 Pour les formulations solides les granulés solubles (abréviations : SG), les poudres Mouillables (WG).

1.7.2.2 Pour les formulations liquides ce sont les formulations les plus employées.
o Les concentrés solubles (SL), composés de produits solubles dans l'eau.

o Les concentrés émulsionnables (EC), composés de produits liquides en émulsion Dans le produit.

1.7.2.3 Les suspensions concentrées (SC), appelées (parfois flow de l'anglais flow able), Composées de particules solides dispersées dans le produit. [15]

Références bibliographiques

- [1] J. Zaki – A.Neghbil / Méthodes de traitement des eaux polluées par les colorants / Université Mohamed Boudiaf - M'sila / 2020.
- [2] L. Lounici – O. Laredj / Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur des coquilles de noix et de cacahuètes activées par voie chimique / Ecole Nationale Polytechnique d'Alger / 2017.
- [3] Mr: A. Ben Mehraz - Mr: D. Louelh / Contribution à l'évaluation de la qualité des effluents industriels au niveau de l'Entreprise Nationale des Industries de l'Electroménager « ENIEM » / Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou /2016.
- [4] N. Lekfi / Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre des feuilles d'olivier / Université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou / 2017.
- [5] A. Medekhel / Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif / université Echahid Hamma Lakhdar -El Oued / 2018.
- [6] Mme K.kara / HDR université Mentouri Constantine / chapitre 3 / pollution de l'environnement / 2019.
- [7] Meinck .F. H. Stooff. H / Les eaux résiduaires industrielles / 2^{ème} édition Masson / 1977.
- [8] D. ziani Quantification De La Pollution Anthropique Des Eaux Souterraines De L'aquifère De Ain Djasser. Est Algérien / thèse de doctorat / 2017.
- [9] Mme I . Ghenabzia / Evaluation de risques mutagènes et cancérigènes de quelques pesticides utilisés par les agriculteurs dans la région du sud algérien / Thèse de Doctorat / Université Kasdi Merbah Ouargla / 2017.
- [10] Melle . Didi Mabrouka / Prédiction de la toxicité d'une série d'amides herbicides / Magister / Université BADJI Mokhtar – Annaba / 2010.
- [11] Y. Mayata / la rétention de la metribuzine sur le sol effet de ph / école nationale supérieure polytechnique d'Alger / 2009.
- [12] Document obtenu sur le site Cirad du réseau <http://agroecologie.cirad.fr> mars 2000.
- [13] R. Batah – N. Bouchahed / Enquête sur les herbicides utilisés dans la région de Guelma, mode d'action, homologation et évaluation des quantités utilisées / Université 8 Mai 1945 Guelma / 2022.

Références bibliographiques

[14] Melle B. Soualmia – Melle H. Mezhoud / La toxicité d'un herbicide commercialisé à l'égard de deux espèces de vers de terre / Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi –Tebessa / 2023.

[15] S. Nezzari – A. Mazit / Effet cytotoxique d'un herbicide la métribuzine à l'égard d'*Helix aspersa* / Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi - B.B.A / 2020.

2. Chapitre II: Adsorption.

2.1-Généralité

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour faire la distinction entre la condensation des gaz sur les surfaces et l'absorption des gaz (le processus par lequel les molécules de gaz pénètrent dans une substance).

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux se fixent sur une surface solide.

Ce phénomène dépend à la fois de l'interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorption. [1]

L'adsorption reste l'une des techniques les plus couramment utilisées et facile à mettre en œuvre.

L'élimination des polluants des solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, notamment le charbon actif, a fait l'objet de nombreux travaux. [2,3]

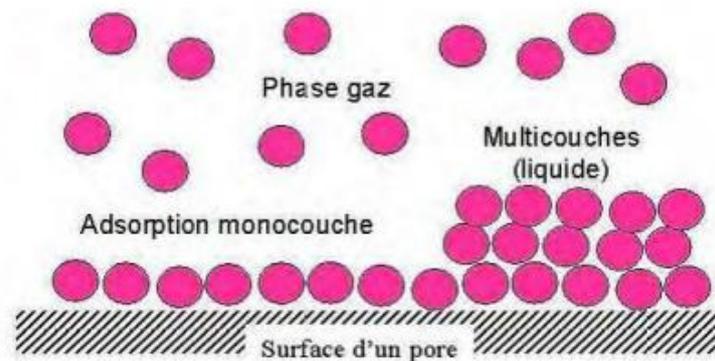


Figure II. 1: Processus d'adsorption. [4]

2.2-Le mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en trois étapes :

2.2.1-Diffusion externe elle correspond au transfert du soluté (molécules de la Phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2.2.2-Diffusion interne Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.

2.2.3-Diffusion de surface elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. [5]

2.3-Les types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption :

- Adsorption physique (physisorption).
- Adsorption chimique (chimisorption).

2.3.1-La physisorption

Les forces intervenantes dans l'adsorption physique sont des forces intermoléculaires (van Der Waals) de la même nature que celle qui existent dans les gaz réels, condensation...

La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals, et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement résorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. [6]

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique. L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol. [7]

2.3.2-La chimisorption

L'adsorption chimique est une adsorption dans laquelle les forces impliquées sont de la même sorte que celles se produisant dans les réactions chimiques.

Dans la réaction chimique il y'a une structure de liaison chimique et une formation de nouvel autre.

Le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Dans la plupart des procédés d'adsorption industriels, l'adsorption physique est largement prépondérante par rapport à la chimisorption. [6]

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction, environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- La non-réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats. [4]

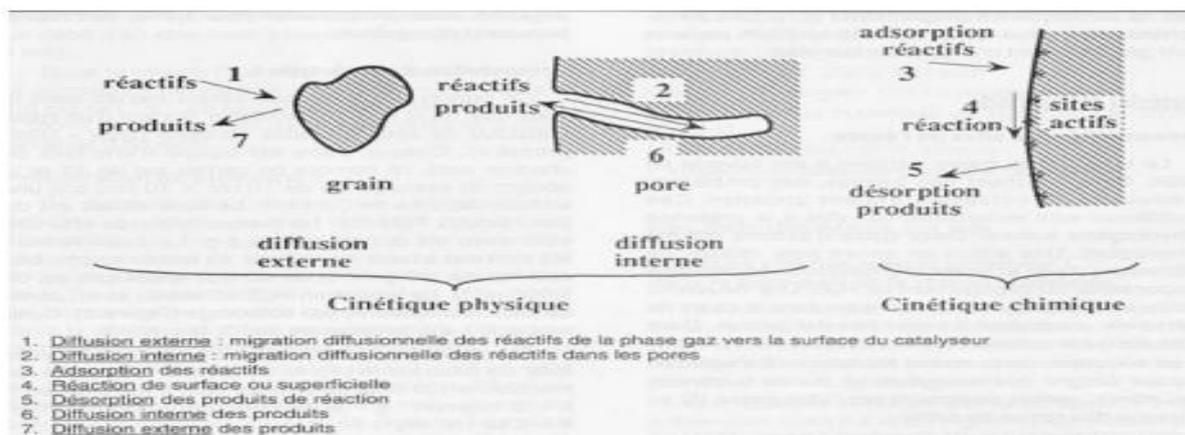


Figure II.2: Mécanisme de la chimisorption. [8]

2.4-Facteurs influençant sur l'adsorption

2.4.1-Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée importante pour caractériser les matériaux solides et poreux. Cette quantité représente la surface constatable par rapport aux unités de poids de l'adsorbant. Elle est liée à la taille des particules et à la porosité de l'adsorbant.

Habituellement, une grande surface spécifique est requise, ce qui permet d'obtenir une meilleure adsorption.

2.4.2-Porosité

La porosité est l'ensemble des vides (pores) dans un matériau solide remplis de fluide (liquide ou gaz). La porosité est liée à la distribution de la taille des pores. Il reflète la structure interne de l'adsorbant microporeux. Les structures poreuses peuvent être : - fermées, lorsque les pores ne sont pas reliés entre eux ; - ouvertes, lorsque les pores sont interconnectés et forment des canaux très fins. [9]

2.4.3-Nature de l'adsorbat

En raison de la disposition des molécules adsorbées sur la surface du matériau, la taille (ou la masse molaire) des molécules adsorbées peut grandement affecter le processus d'adsorption.

Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est élevée, plus le composé est facile à adsorber. [10]

Selon la règle de Lundenius : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". La solubilité joue un rôle important, car plus elle est élevée, plus l'adsorption est facile. [11]

2.4.4-Polarité

Les corps polaires sont plus susceptibles d'être adsorbés par les solides polaires, tandis que les corps non polaires sont adsorbés par les solides non polaires. L'attraction vers les substrats s'intensifie à mesure que la masse moléculaire de l'adsorbat augmente.

2.4.5-pH

Le niveau de pH joue un rôle crucial dans les études d'absorption, ayant un impact sur la configuration de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'absorption. En règle générale, les résultats optimaux sont obtenus lorsque le pH est au plus bas. Cette caractéristique est particulièrement importante lorsqu'il s'agit d'adsorption de composés acides. [12]

2.4.6-Température

À mesure que la température diminue, la quantité d'adsorption à l'équilibre augmente. De plus, l'adsorption, comme les réactions exothermiques, libère de la chaleur d'adsorption, la rendant plus favorable à des températures plus basses.

2.4.7-Effet de l'agitation

Les expériences montrent que le type d'agitateur utilisé et l'intensité de l'agitation ont une influence parfois non négligeable sur la quantité adsorbée. [13]

2.5-Type d'adsorbants

- Argiles et terres colorantes.
- Charbons actifs.
- Gels de silices.
- Alumines et bauxites activées.
- Tamis moléculaires. [14]

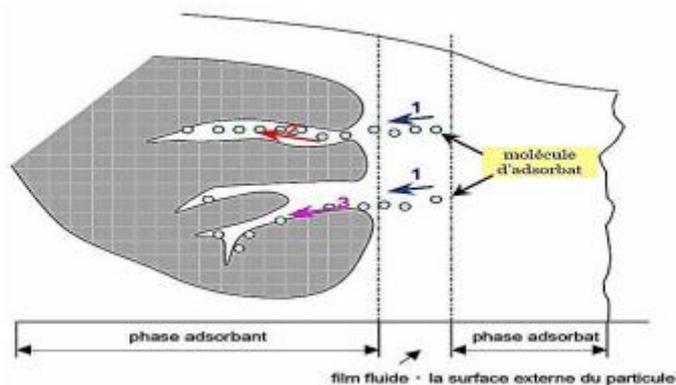


Figure II.3: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain diffusion externe ; 2. Diffusion interne (dans les pores); 3.diffusion de surface. [15]

Table II.1: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption Chimique. [16]

Paramètres	Chimisorption	Physisorption
Type de liaison adsorbant-adsorbat	Covalente ou ionique	Van Der Waals
Nombre de couches adsorbées	Souvent une monocouche	Une ou plusieurs couches superposées

Domaine de température	Plus élevée	Relativement faible
L'énergie d'adsorption	De (20 à 100 kcal/mol)	De (10 kcal/mol) au maximum
Cinétique d'adsorption	Très lente	Rapide

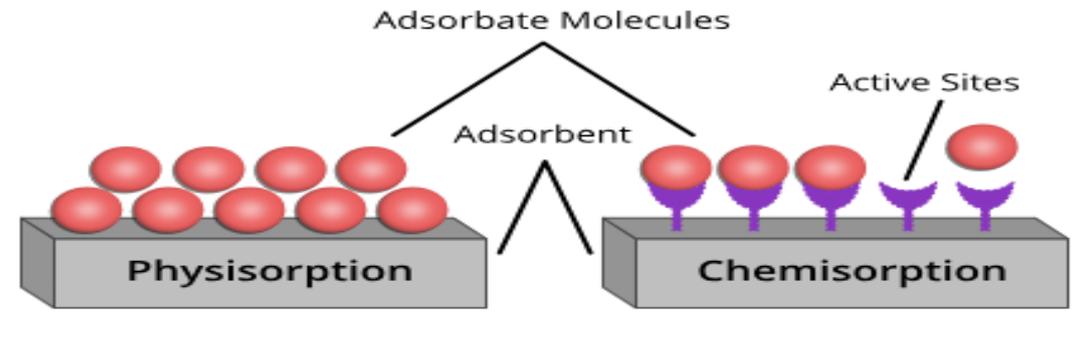


Figure II. 4: Physisorption vs Chimisorption. [17]

2.6-Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e . On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution. [18]

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

$$q_t = (C_0 - C_e) \times V/m = X/m \dots\dots (II.1)$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/l)

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

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); $X = (C_0 - C_e).V$

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (l)

2.7-Classification types d'isothermes d'adsorption

Gilles et Coll ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées. [19]

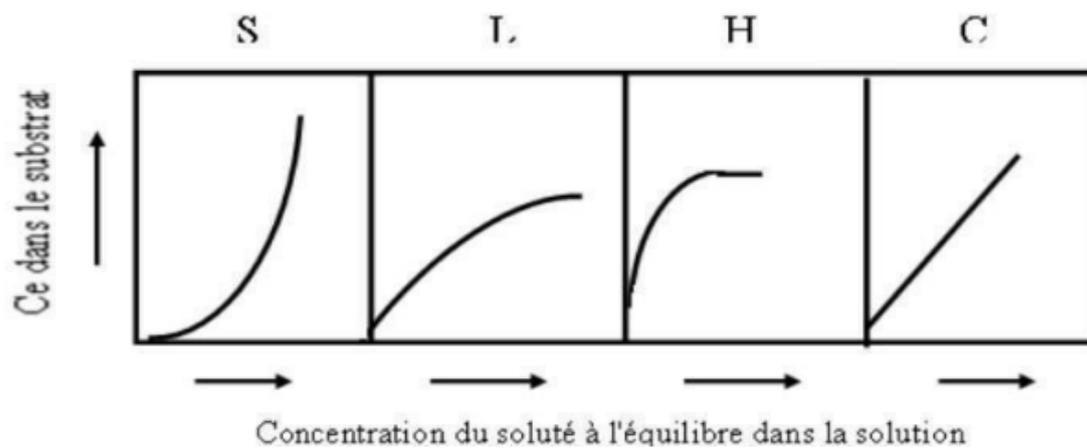


Figure II. 5: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.

- **Type S** Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.
- **Type L** Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.
- **Type H** Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- **Type C** Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

2.8-Types d'isothermes d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

2.8.1-Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté formant une monocouche à la surface d'un adsorbant. Ce modèle se base sur les hypothèses suivantes :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergétiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q_e = X/m = q_{max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \dots \dots \dots (II.2)$$

Où :

X : quantité de soluté adsorbée (mg)

m : masse de l'adsorbant (g);

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l) ;

q_e : quantité du soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g) ;

q_{max} : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g) ;

K_L : constante de Langmuir de l'équilibre d'adsorption (l/mg).

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$C_e/q_{max} = (1/q_{max})C_e + 1/K_L q_{max} \dots \dots \dots (II.3)$$

Les paramètres K_L et q_{max} sont déterminés à partir de la droite obtenue en portant C_e/q_{max} en fonction de C_e . [20]

Certains auteurs utilisent également un paramètre adimensionnel qui est le facteur de séparation (R_L)

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \dots \dots \dots (II.4)$$

- $0 < R_L < 1$: adsorption favorable;

- $R_L > 0$: adsorption défavorable ;
- $R_L = 1$: adsorption linéaire ;
- $R_L = 0$: adsorption irréversible.

2.8.2-Isotherme de Freundlich

Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \dots\dots (II.5)$$

Avec :

q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g) ;

K_F : Constante de Freundlich ;

$1/n$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

La forme linéaire de cette équation est la suivante :

$$\ln q_e = \ln K + (1/n) \ln C_e \dots\dots (II.6)$$

On note que: pour $1/n > 1$ On a une forte adsorption tandis que pour $1/n < 1$ on a une faible adsorption. [21]

2.8.3-Isotherme d'adsorption de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison. L'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = (RT/b_T) \ln(A_T C_e) = B \ln A_T + B \ln C_e \dots\dots (II.7)$$

Avec :

- q_e : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g).
- C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).
- R : constante universelle des gaz parfaits (J/mol. K).
- T : température absolue (K).
- b_T : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol/g.mg).
- K_T : constante d'équilibre (l/mg).

2.9-Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière vers l'interface liquide

solide où se trouvent toutes les résistances de transfert. L'équation fondamentale est celui qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à la différence entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e . [22]

Pour étudier le mécanisme d'adsorption il existe plusieurs modèles cinétiques tels que :

2.9.1-Modèle de pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Dans le cas d'une réaction d'ordre pseudo, la vitesse d'adsorption de l'est: [23]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots \dots (II.8)$$

Où :

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

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

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

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

Devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - \left(\frac{K_1}{2.303}\right) t \dots \dots (II.9)$$

2.9.2-Modèle de pseudo second ordre

La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre.

L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante : [23]

$$q_t dt = K_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots (II.10)$$

Où :

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

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

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

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

devient :

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + 1/q_e t \dots \dots (II.11)$$

2.10-Thermodynamique d'adsorption

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

$$\ln K_{ad} = -\Delta H_{ads}/(RT + \ln K_C) \dots\dots (II.12)$$

$$\Delta G_{ads} = RT \ln K_{ads} \dots\dots (II.13)$$

$$\Delta S_{ads} = (\Delta H_{ads} - \Delta G_{ads})/T \dots\dots (II.14)$$

La chaleur d'adsorption q_{ads} est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie ΔH_{ads} soit : $q_{ads} = -\Delta H_{ads} \dots\dots (II.15)$ [24]

Où :

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

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

T : est la température absolue (K).

Références bibliographiques

- [1] N.Barka/ L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté/ Thèse Université Ibn Zohr Agadir/ p40-65/ (2008).
- [2] Choy KKH / Mckay G / Porter JF. J. Resour / Conserv. Recycl/(1999) 57-71.
- [3] Kannan. N / Sundaram MM /Water Air Soil Pollut / (2002) 289-305.
- [4] L. Arroudj – L. Bouallouche /Etude de la dégradation photo-catalytique d'un colorant textile (bleu bezacryl) sur des catalyseurs Al/TiO₂/12 / Université A. MIRA - Bejaïa / 2022.
- [5] S. Ouikene .N .Chemeur / Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive /Université Mouloud Mammeri TiziOuzou / 2015.
- [6] Boughaita/ 2017.
- [7] N. Sedira /, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes / Université Mohamed Chérif MassaadiaSoukAhras / 2013.
- [8] Xuanze Wang / [Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology · School of Energy Science and Engineering / Synthèse et caractérisation des propriétés d'usage de l'oxyde de zinc \(ZnO\) pour la photo dégradation de polluants et la chimisorption réversible de H₂S/ 2016.](#)
- [9] [K. BAZINE - B. ACHOUR /Elimination de composés phénoliques et vert malachite par adsorption sur des billes d'alginates- charbon actif / Université de Ghardaïa/ /2021.](#)
- [10] [N. Ladjal / Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques / Université de M'sila.](#)
- [11][Yaacoubi A, Mazet M, Dusart O/ Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, Water Research, 25, p. 929-937/\(1991\)](#)

- [12] [Mme N. Nourdine / Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifier/ Analyse cinétique et thermodynamique / université de Sidi bel Abbés / 2018.](#)
- [13] [R. CALVET/ le sol, propriété et fonctions/ tome I / constitution et structure/ phénomènes aux interfaces/ Editions France Agricole /2003/ P3 18.](#)
- [14] [Khammi/ Development and Evaluation of Compact Aquaculture System for the Application of Zero Water-Exchange Inland Aquacultures/ Engineering Journal/ 2015.](#)
- [15] [R. Cherraye / Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café \(Effet de taux d'adjuvant\) .](#)
- [16] [A. ADDA- S. BENHAMIDA/ Etude de l'élimination du Rouge Bemacide par le procédé d'adsorption sur un charbon actif granulaire / Université de Mostaganem / 2023.](#)
- [17] <https://psiberg.com/wp-content/uploads/2022/04/physisorption-vs-chemisorption.svg>.
- [18] [R. Desjardins / Le traitement des eaux / 2^{ème} Edition revue et améliorée / Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal / \(1990\).](#)
- [19] [A. REFFAS/ Étude de l'adsorption de colorants organiques \(rouge nylosan et bleu de méthylène\) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café / Thèse de doctorat / Université Mentouri-Constantine / \(2010\).](#)
- [20] [I.Langmuir/ «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum» / Journal of Am. Chem. Soc. 40 / 1918.](#)
- [21] [F.sadouki, B.touil / Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur charbon actif / Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem / 2022.](#)
- [22] [M.I.Temkin., V.Pyzhev / Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts / ActaPhysicochim, URSS:12 \(1940\) / 327–356.](#)
- [23] [O.Belaid / Utilisation d'un Charbon Actif Prepare A Partir Des Noyaux De Dattes Locales Dans l'épuration Des Eaux Usées Urbaines. Influence De La Variété De Dattes / Thèse Doctorat / Université KasdiMerbah – Ouargla / 2017.](#)

Références bibliographiques

[24] A Ramesh, DJ Lee, and JWC Wong / Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents / Colloid and interface science, 291(2) :588–592 / 2005.

3. Chapitre III: Carbon actif.

3.1-Introduction

Le charbon est étudié en détail depuis deux siècles dans le but d'en améliorer l'exploitation (rendements, risques, pollution). Elle est considérée comme l'une des meilleures technologies de « contrôle environnemental » par l'Environmental Protection Agency. [1]

Aujourd'hui, la production annuelle mondiale de charbon actif atteint 420 000 tonnes. Le faible coût du charbon actif et sa non-sélectivité assurent sa position sur le marché des adsorbants.

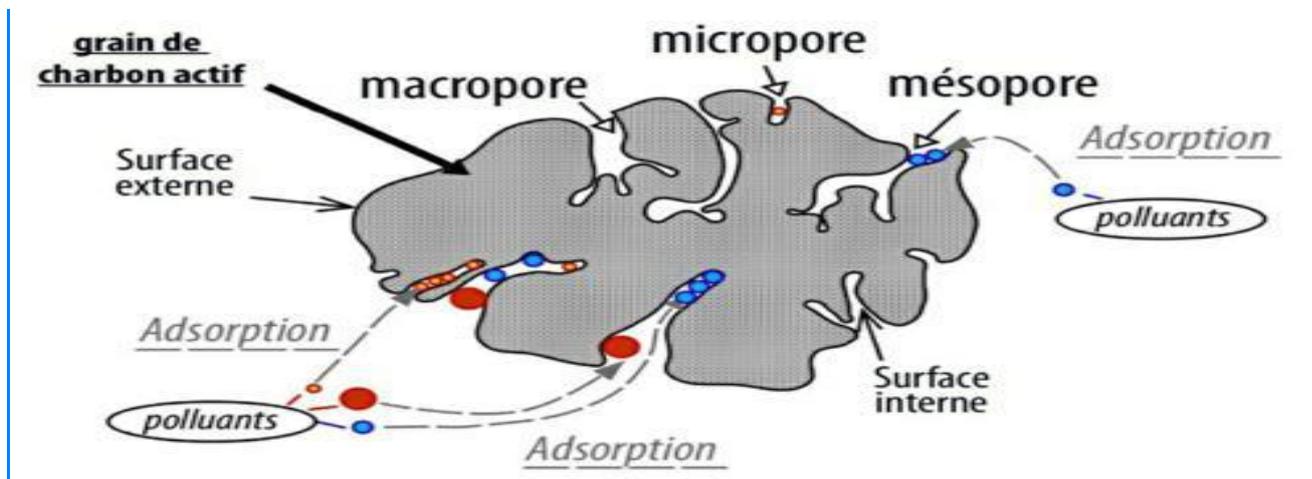


Figure III.1: Structure du charbon actif. [2]

3.2-Définition

Le charbon actif est un type spécial de charbon qui a été traité pour augmenter sa surface. Ce traitement entraîne une augmentation significative de sa surface spécifique, cette surface élargie permet au charbon actif d'avoir une capacité d'adsorption remarquable. En fait, il possède à la fois une surface spécifique étendue et une force d'adsorption physique impressionnante, ce qui le rend capable d'adsorber de grands volumes de substances diverses. Il surpasse tous les autres matériaux naturels ou artificiels en termes de potentiel d'adsorption. [3]

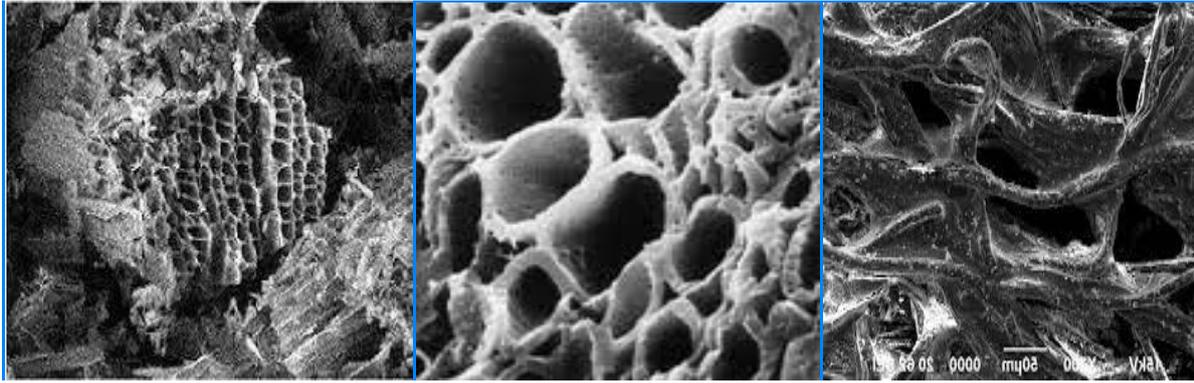


Figure III.2: Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique. [4]

3.3-Différentes formes de charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG) soit Extrudé.

3.3.1-Le charbon actif en poudre

Également connu sous le nom de CAP, est un type de charbon finement broyé en grains mesurant environ 10 à 50 μm . Ces grains sont couramment utilisés dans le traitement de l'eau et du gaz. Plus précisément, lorsqu'il s'agit de traitement de l'eau, le PAC est généralement utilisé parallèlement à un traitement de clarification pour augmenter la durée de l'interaction entre le carbone et l'eau. [5]



Figure III.3: Charbon actif en poudre. [6]

3.3.2-Le charbon actif en grains

Également connu sous le nom de GAC, a une forme unique qui n'est pas uniforme et sa taille est comprise entre 0,2 et 5 mm .Son objectif principal est d'éliminer les micropolluants organiques et les matières organiques de l'eau, mais il peut également être utilisé pour traiter les gaz. Les propriétés physiques du GAC diffèrent grandement selon les matériaux utilisés et la manière dont il est fabriqué. Ceci peut être observé sur la figure qui illustre ces variations. [6]



Figure III.4: Charbon actif granulé.

3.3.3-Le charbon actif Extrudé

Le charbon extrudé est de forme cylindrique avec diamètres allant de 0,8 mm à 5mm. Il est Principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières. [7]



Figure III.5: charbon actif extrudé.

3.4-Fabrication du charbon actif

La fabrication du charbon actif s'effectue soit par activation physique ou bien par activation chimique. Dans le cas de l'activation chimique, il y a généralement une seule étape de traitement thermique combiné à un traitement chimique. Dans le cas de l'activation physique, la préparation se fait selon deux étapes : la pyrolyse de différentes matières premières carbonées suivie d'une activation physique. [7]

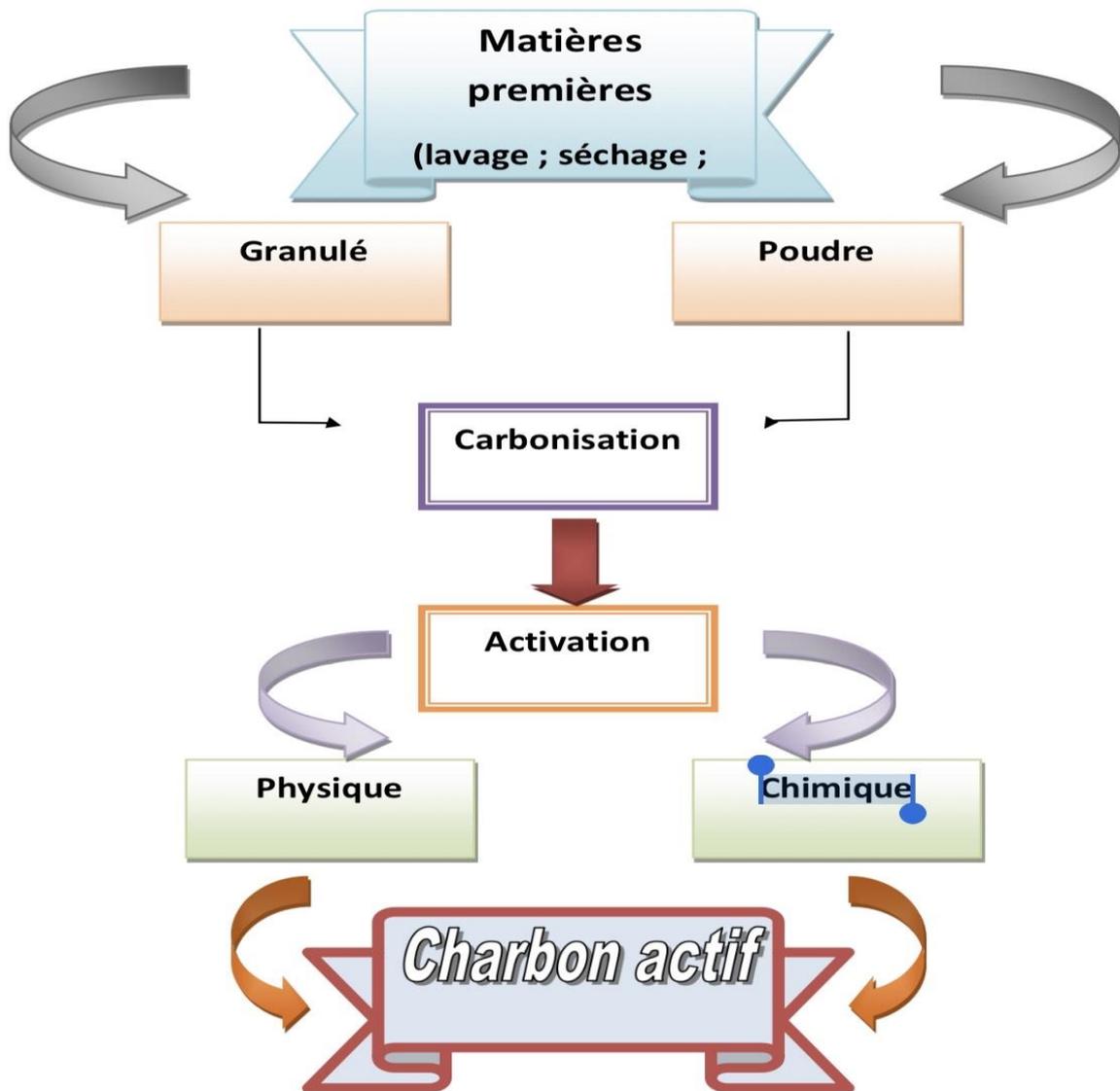


Figure III. 6: Les étapes principales de fabrication du charbon actif. [2]

3.4.1-Etape de calcination ou carbonisation (ou pyrolyse)

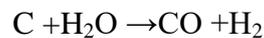
La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [9]. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé. [10]

3.4.2-Etape d'activation

Consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et ce selon deux procédés distincts :

3.4.2.1 L'activation physique

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8 heures. L'activation physique consiste en une oxydation du carbonisât obtenu à haute température (750- 1000°C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, l'azote, l'argon, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption, le carbone est consommé par la réaction :



La réaction se développant plus facilement suivant des directions où le carbone est moins dense, elle crée des « tunnels », ce qui développe la microporosité. [11]

3.4.2.2 L'activation chimique

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600 °C en présence d'acide phosphorique, de chlorure de zinc. Précisons que ce dernier est interdit pour les applications agro-alimentaires. Ces agents interviennent comme catalyseurs d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. [12]

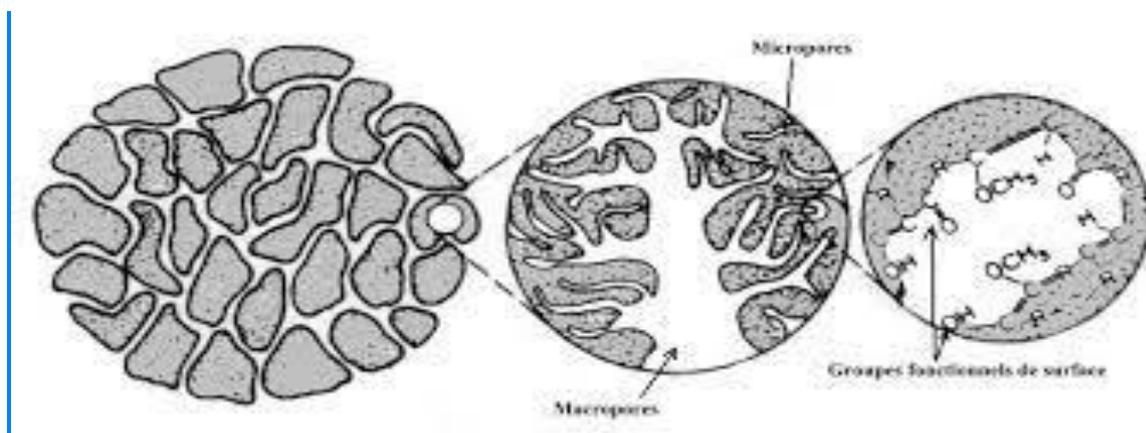


Figure III. 7: Structure physico-chimique du charbon actif. [13]

3.5-Caractérisation chimique et physique

3.5.1-Le volume poreux et la taille des pores

Selon la classification IUPAC, les tailles de pores sont réparties en 3 classes: Micropore < 1nm, Mesopore : 1 – 25 nm, Macrospore > 25nm). [14]

3.5.2-La surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre fondamental pour la caractérisation des solides poreux. Elle est exprimée en m²/g. [9]

Type de pore	Rayon (nm)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume massique (g/m ³)	Le rôle dans le phénomène d'adsorption
Micropores	< 2	600-1500	0.2-0.6	Se permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif
Mésopores	2-50	20-70	0.02-0.1	Se favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption
Macropores	> 50	0.5-2	0.2-0.8	Ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption

Figure III. 8: Répartition des pores d'un adsorbant. [15]

3.5.3-La taille des grains

Elle conditionne la vitesse d'adsorption et la perte de charge à travers le lit.

3.5.3.1 La dureté

La dureté du matériau exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie puisqu'il permet d'évaluer la formation de fines poussières nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les vannes et tuyaux...). Il dépend de la matière première et du niveau d'activation.

3.5.4-La densité

Plus le charbon est activé, plus il est léger. La densité indique le niveau d'activation du charbon actif.

3.5.5-Indice d'iode

La performance du charbon actif est évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode, prise comme substance de référence. L'indice est proportionnel au nombre de micropores.

3.5.6-Le taux de cendre

Est aussi à déterminer. Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux cendre est bas, meilleur est le charbon actif. Ce taux augmente généralement avec l'étape de régénération. [12]

3.5.7-L'indice de bleu de méthylène

(En mg/g) peut aussi mesurer pour chiffrer les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules.

3.5.8- Les fonctions de surface

La surface d'un charbon actif contient principalement des sites oxygénés et éventuellement quelques sites aminés. Cependant, il est possible de créer spécifiquement des sites d'autres natures grâce à des traitements chimiques. Quand l'opération d'activation se fait avec des agents oxydants, qu'ils soient aqueux ou gazeux, on a tendance à créer des complexes oxygénés qui peuvent aboutir à trois types de sites à savoir: des sites acides, des sites basiques et des sites neutres. 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). Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface. [10]

Références Bibliographique

[1] S. khirani / Procèdes hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption / échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation / Institut national des sciences appliquées de Toulouse / 2007.

[2] Open Edition Book.

[3] H. kenniche / Etude par spectroscope infrarouge a transformé de fourrier frit de l'évolution de la structure chimique d'un charbon actif au cours de son traitement / Université de Mostaganem / 2020.

[4] I. Hechachna – A. Guerrad / L'utilisation industrielle du charbon / Université Amar Thladji de Laghouat Algérie / 2013.

[5] J. Omlin, L. Chesaux / Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines / Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne / 2010.

[6] site internet.

[7] Oudiz B, Cessac, J. Brenot J.P. Maigné P., Santucci, M.C. Robé P. Charbonneau / Gestion des sites industries potentiellement contaminés par des substances radioactives / Réalisé par l'IPSN pour le compte des ministères de l'Environnement et de la Santé / 2000.

[2] M.E. Flentje, D.G. Hager / Reevaluation of granular-carbon filters for taste and odor control. J. Am. Water Works Assoc. 56 (1964)

[9] Y.M. Slokar, A.M. Le Methode of Decoloration of Textile Wastewaters. Dyes and pigment / 1998.

[10] Joseph / Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par bio sorption de fluents pollués / Thèse doctorat / chimie de Lyon / 2009.

[11] M.A. Slasli / Modélisation de l'adsorption par les charbon microporeux : Approche théorique et expérimentale / Thèse de l'université de Neuchâtel / 2002.

[12] F. sadouki – B. touil / Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur charbon actif / Université de Mostaganem / 2022.

[13] Hal Thèses.

[14]-[15] R.HAMANI - F.SABEUR / Adsorption d'un colorant basique, violet de méthyle 2B ,en solution aqueuse par un déchet végétal /université de Mostaganem / 2021.

4. Chapitre IV: Partie expérimentale.

4.1-Introduction

Parmi les méthodes les plus efficaces pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques à partir des eaux usées figure l'adsorption. Elle est d'autant plus intéressante lorsque l'adsorbant est abondant et coûteux. Or malgré son prix relativement élevé, le charbon actif est resté depuis longtemps le solide qui a été le plus sollicité au vu de ses capacités d'adsorption très importantes. La préparation des adsorbants performants nécessite une activation physique ou activation chimique par des agents chimiques.

L'objectif de cette étude consiste en la préparation d'un adsorbant à partir d'une plante sauvage afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour l'élimination des polluants organiques.

4.2-Préparation du charbon actif

La plante sauvage a été récoltée, lavée avec l'eau distillée et séchée à 60 °C pendant une nuit, elle est broyée dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à 90 tours par minute et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains, tamisée pour obtenir des particules dont le diamètre varie entre 0,5 et 1mm.

Elle est ensuite activée chimiquement pour améliorer leur potentiel d'adsorption.

4.3-Activation chimique par l'hydroxyde de potassium (KOH)

Le matériau est imprégné dans un agent oxydant qui est l'hydroxyde de potassium de concentration massique 20%, pendant 24 heures à la température ambiante. Cette imprégnation est suivie d'une filtration. Après séchage, le matériau est pyrolysé à 800°C puis lavé avec l'HCl (0,1N) suivis de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à un pH 7 le protocole est schématisé sur la figure IV.1. Ainsi le charbon activé chimiquement est prêt à l'emploi.

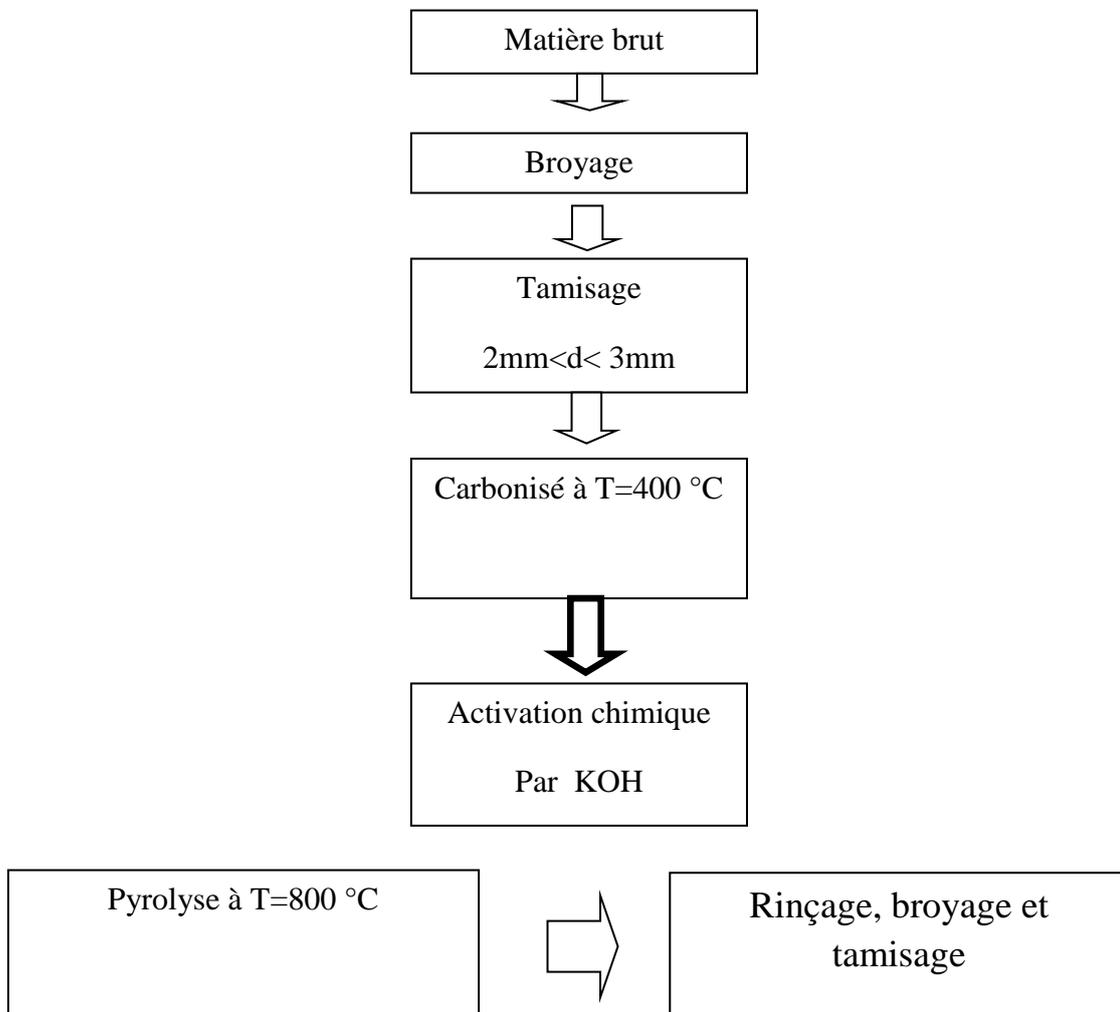


Figure IV.1: les étapes principales de fabrication du charbon actif.

4.4- Caractérisation du charbon actif

4.4.1- Indice d'iode

L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du charbon actif. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02 N.

La norme ASTM D4607 décrit la méthode standard pour déterminer l'indice d'iode des charbons actifs. Cela implique de mesurer la quantité d'iode adsorbée par un échantillon de charbon actif dans des conditions expérimentales spécifiques.

Un indice d'iode élevé indique une grande surface microporeuse disponible pour l'adsorption.

4.4.2- Indice du Bleu de Méthylène

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif. L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon company method TM-11 dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact avec le charbon actif de 30 minutes. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par le charbon actif testé 0,02N.

Table IV.1: Comparaison des paramètres du CA avant et après activation.

Paramètres	Matière brut	Charbon actif
I_{BM} (mg /g)	47,26	50,60
I_{I_2} (mg/g)	101,544	888,51

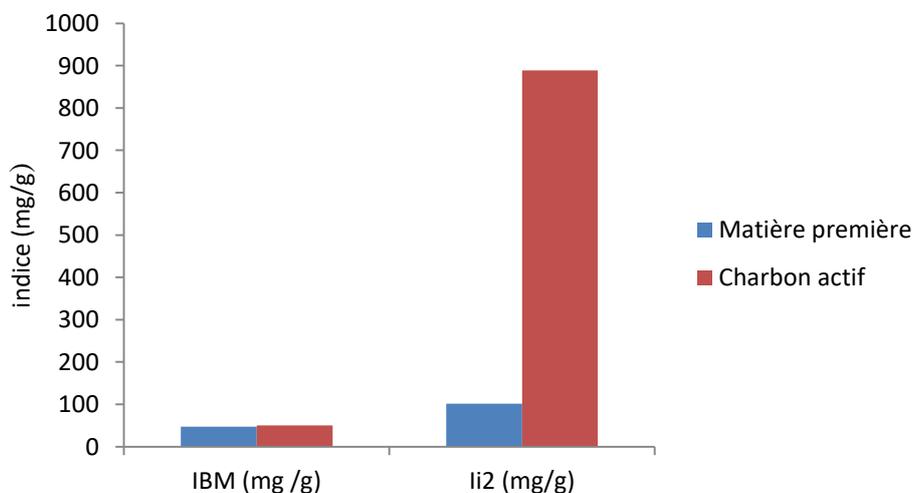


Figure IV.2: Valeurs de l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène pour la plante à l'état brut et le charbon actif préparé.

4.4.3-pH_{PZC} du charbon

Le pH_{pzc} ou pH de point de charge nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans ces mécanismes.

Un volume de 25 ml d'une solution de NaCl (0,01M) est placé dans des flacons, le pH est ajusté en ajoutant l'hydroxyde de sodium (NaOH 0,1 M) et l'acide chlorhydrique (HCl 0,1 M) ; une masse de 0,1 g de CA, est ensuite ajoutée aux solutions de NaCl de différents Ph. Après 48 heures d'agitation le pH final est mesuré. On trace le pH final en fonction du pH initial. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne pH (final) = pH (initial) est le pH_{pzc} du matériau.

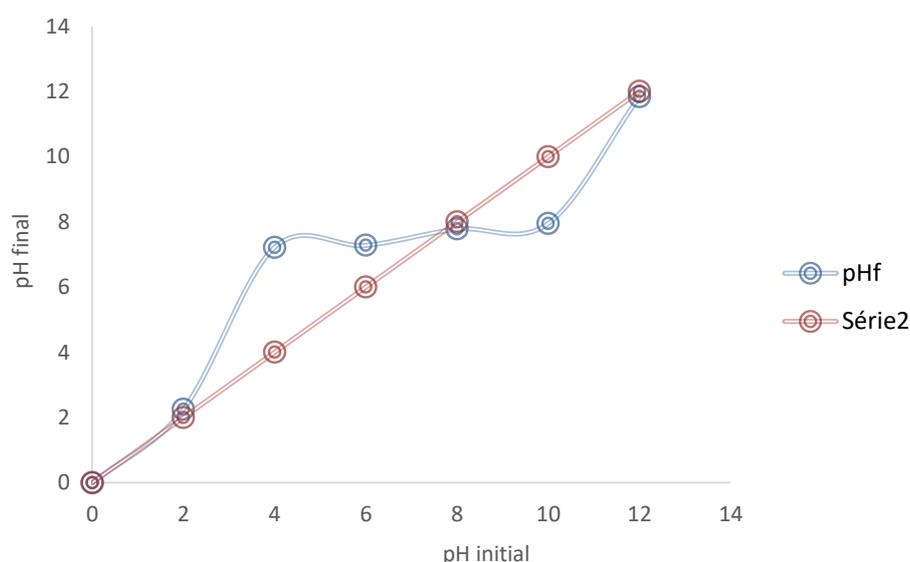


Figure IV.3: pH de point de charge nulle.

4.5-Application à l'adsorption

4.5.1-L'élimination du 2,4 D par un charbon actif

4.5.1.1 Le 2,4-dichlorophénoxy acide acétique

Le 2,4-D, ou acide 2,4-dichlorophénoxyacétique, est un herbicide systémique de type chlorophénoxy largement utilisé pour lutter contre les mauvaises herbes latifoliées. On le retrouve dans de nombreux contextes, notamment dans les cultures céréalières, sur les terrains industriels, les pelouses, les pâturages et les terres non cultivées. Il est également employé pour détruire les mauvaises herbes aquatiques.

La formule chimique et les caractéristiques physico-chimiques du 2,4-D sont détaillées dans la figure IV.4 et le tableau IV.2. De plus, les conditions de conservation appropriées sont précisées dans le tableau IV.3.

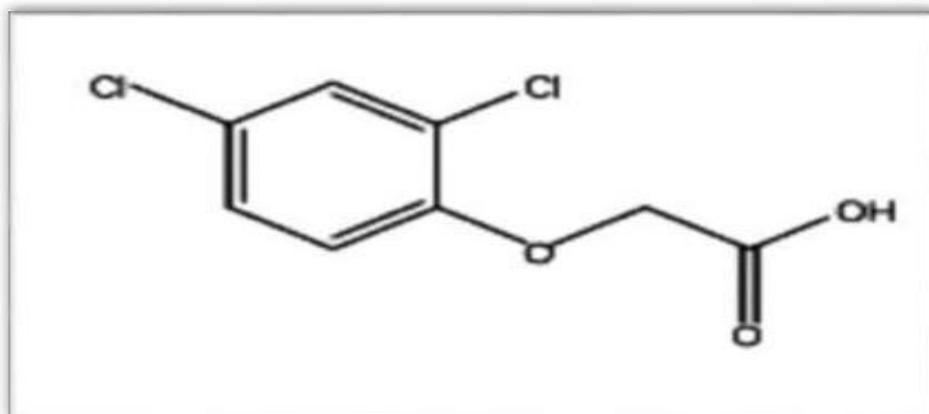


Figure IV.4: La structure chimique de l'acide 2,4-D.

Table IV.2: Propriétés physiques et Propriétés chimiques de l'acide 2,4-D.

Propriétés physiques	Propriétés chimiques
T fusion 140,5 °C	Formule brute C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
T ébullition 150 °C	
Solubility 600mg/l (à 20°C)	Masse molaire 221,0 g/mol
Masse volumique 1,416 g.cm ⁻³ (à 25 °C)	

Table IV. 3: Représentation les conditions de conservation de l'acide 2,4-D.

Nature de flaconnage	La durée de conservation	La température de Conservation
Flacon en verre Brun	Ne pas dépasser 3jours	Réfrigérer à 4°C

4.5.1.2 Dosage par spectrophotométrie

L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant.

En analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Cette méthode d'analyse est intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance et est non destructive vis-à-vis de l'échantillon : elle s'applique à un très grand nombre de dosages.

4.5.1.3 Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultraviolets et visibles.

4.5.1.4 Loi de BEER LAMBERT

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et l l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer Lambert s'exprime sous la forme suivante

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = kCl$$

avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

k : coefficient spécifique d'absorbance

l : Épaisseur de la cuve.

4.5.1.5 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour obtenir une série de solutions de concentrations précises allant de 0,5 à 15 mg.l⁻¹, on part de la solution mère et on effectue des dilutions successives. Ces solutions sont ensuite soumises à une analyse par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde 274 après avoir été centrifugées. La droite d'étalonnage obtenue représente la densité optique au maximum de la bande d'absorption en fonction de la concentration C , et elle suit la relation de Beer-Lambert.

Table IV. 4: Etablissement de la courbe d'étalonnage 2,4-D.

$C_0(\text{mg/l})$	0	0.5	1	2	3	4	5	6	7
ABS	0	0,024	0,049	0,107	0,180	0,248	0,356	0,492	0,565
$C_0(\text{mg/l})$	8	9	10	11	12	13	14	15	/
ABS	0,641	0,724	0,747	0,890	0,964	1,077	1,118	1,184	/

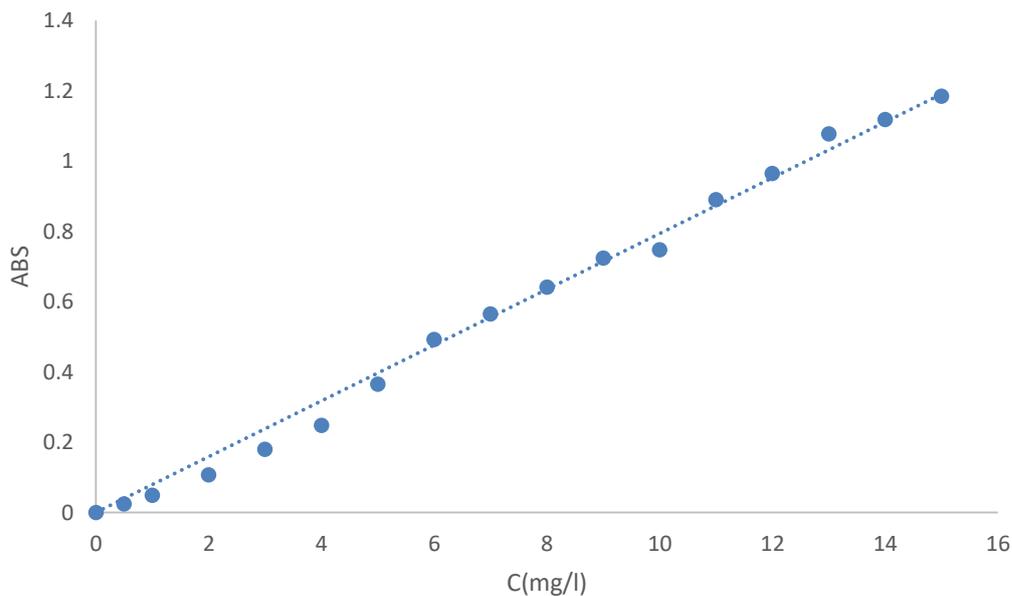


Figure IV.5: la courbe d'étalonnage du 2,4-D.

La régression linéaire a donné $A=0,0794x$ avec un coefficient de détermination $R^2 =0,9931$ ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

4.5.1.6 -Détermination de la longueur d'onde maximale

Avant de commencer l'étude des équilibres d'adsorption des polluants, nous avons d'abord identifié λ_{max} , qui correspond à la longueur d'onde où l'absorbance est maximale. Pour ce faire, nous avons effectué des mesures sur une série de solutions diluées préparées à partir des solutions concentrées de chaque polluant.

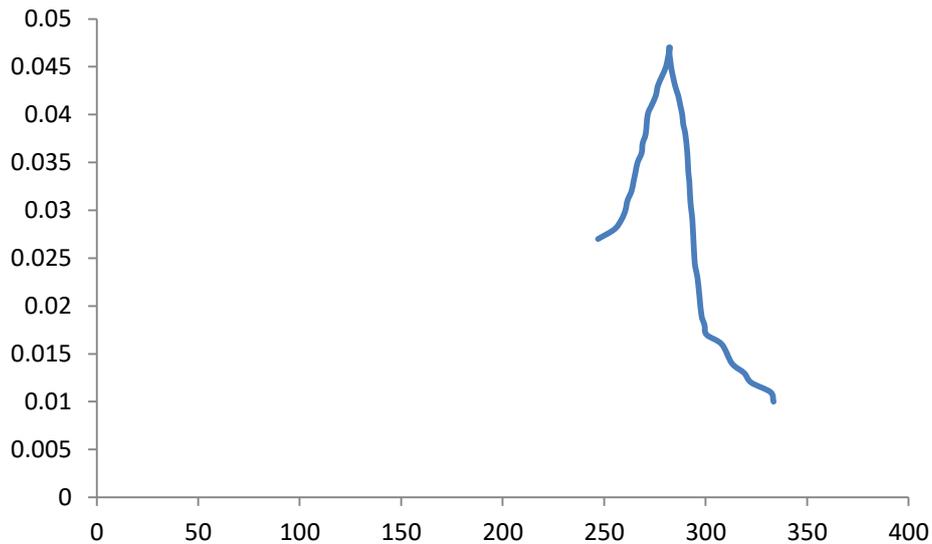


Figure IV.6: Identification de λ_{\max} du polluant.

La longueur d'onde maximale $\lambda_{\max}=282$ nm.

4.6-Optimisation des paramètres d'adsorption

Dans notre étude, nous avons examiné la variation des paramètres suivants afin de déterminer les meilleures conditions d'adsorption d'un autre polluant :

4.6.1-Effet de concentration

Pour démontrer l'effet de la concentration de 2,4-D sur l'adsorption, différentes expériences ont été menées avec différentes concentrations initiales dans les conditions suivantes:

On a ajouté 25 ml de solution polluante de 2,4-D avec différentes concentrations (0 à 15 mg.l^{-1}) dans des flacons. Ensuite, nous avons ajouté 0,1 g de charbon actif dans chaque flacon. Les flacons ont été agités pendant une durée d'agitation de 60 minutes. Après l'agitation, nous avons procédé à une centrifugation pour séparer le matériau adsorbé (adsorbat) du charbon actif (adsorbant). Les concentrations résiduelles du 2,4-D ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS.

Table IV. 5: Effet de la concentration de l'adsorption du 2,4-D.

$C_o(\text{mg/l})$	50	60	65	70	75
$C_{eq} (\text{mg/l})$	0,97	3,60	6,86	6,01	14,43
Taux d'élimination (%)	98,06	94,00	89,44	91,42	80,76

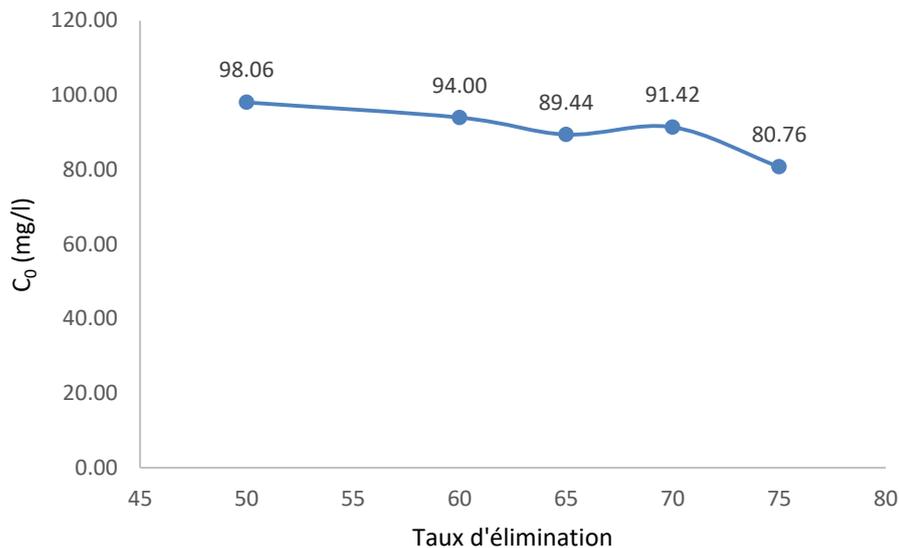


Figure IV.7: Représentation du pourcentage d'élimination de 2,4-D en fonction de la concentration initiale.

4.7-L'étude des paramètres influençant l'adsorption

4.7.1-Effet du temps sur l'adsorption du 2,4-D par le charbon actif

Afin d'étudier le temps d'équilibre de l'adsorption du 2,4-D par le charbon actif nous avons suivi ces étapes : Dans une série de béchers, nous avons introduit 0,1 g du charbon actif dans 25 ml du 2,4-D de concentrations connues. L'ensemble a été agité pendant des durées d'agitation allant de 30 à 150 minutes. La séparation a été effectuée par centrifugation, pendant 15 minutes. Les concentrations résiduelles du 2,4-D ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS à une longueur d'onde 247.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau **IV.6** et représentés graphiquement par pourcentage d'élimination en fonction du temps sur la figure **IV.8**.

Table IV. 6: Effet de temps d'équilibre sur l'adsorption du 2,4-D.

$C_0=70$ (mg/l)	temps (min)	30	45	60	90	120	150
	Ceq (mg/l)	9,17	2,62	1,37	0,24	0,58	0,42
	Taux d'élimination%	86,90	96,26	98,04	99,66	99,17	99,41
$C_0=75$ mg/l	temps (min)	30	45	60	90	120	150
	Ceq (mg/l)	17,46	11,69	5,96	0,13	0,57	0,67
	Taux d'élimination%	76,73	84,42	92,06	99,83	99,24	99,11

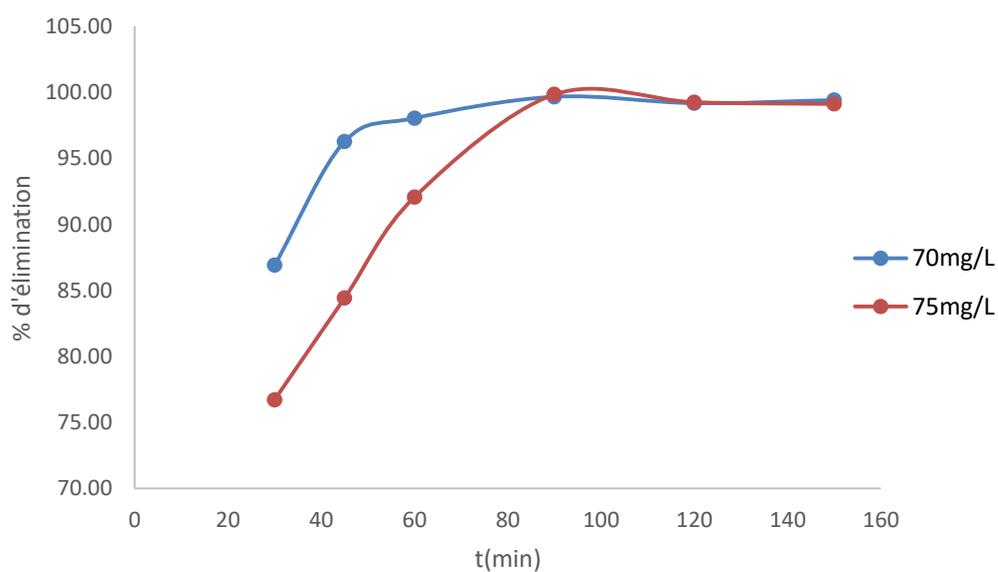


Figure IV.8: Taux d'élimination de 2,4-D en fonction du temps par le CA.

On constate d'après les figures ci-dessus que le pourcentage d'élimination du 2,4- D augmente avec le temps jusqu'à un palier d'équilibre (à partir de 1h 30 minutes) où ce pourcentage ne change plus.

4.7.2-L'effet de la dose

Afin d'estimer la quantité optimale du charbon à ajouter à la solution polluée, les expériences ont été menées en utilisant 25 ml de la solution de 2,4-D à 70 et 75 mg.l⁻¹, à laquelle différentes quantités de charbon actif ont été ajoutées (0,05 à 0,3 g).

En dernier lieu la concentration résiduelle du polluant a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre.

Table IV. 7: Détermination des doses (g/l) pour l'adsorption du 2,4-D.

C₀= 70(mg/l)	Dose (g/l)	2	4	6	8	10	12
	Masses(g)	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
	Ceq (mg/l)	28,34	0,24	0,16	0,42	0,26	0,74
	Taux d'élimination%	59,52	99,66	99,77	99,41	99,62	99,94
C₀=75(mg/l)	Masse(g)	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
	Ceq (mg/l)	33,75	0,06	0,38	0,57	0,14	0,79
	Taux d'élimination%	5500	99,92	99,50	99,24	99,82	98,94

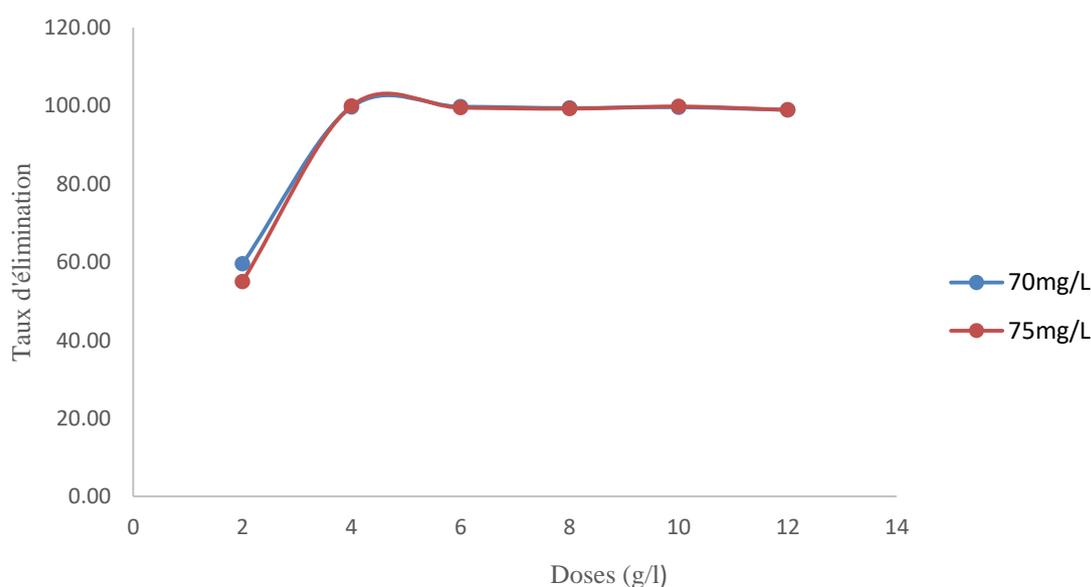


Figure IV. 9: Changement de pourcentage d'élimination du 2,4-D en fonction des doses.

Chapitre IV : Partie expérimentale

Selon les résultats de figure **IV.9** dans la courbe on voit que le taux d'élimination de 2,4-D augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant, jusqu'à une dose d'adsorbant de 4 g/l qui exprime le point de saturation ou la capacité convient a une caractéristique d'équilibre entre le charbon actif et la substance présente dans la solution aqueuse. Cette dose est prise en considération pour le reste de nos expériences.

Il est aisément compréhensible que le nombre des sites disponibles d'adsorption (l'aire de la surface disponible) augmente avec la dose d'adsorbant ce qui a donc, pour conséquence l'augmentation de la quantité de substance adsorbé.

4.7.3-Effet du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération pendant une étude d'adsorption. L'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption a été analysé sur une gamme de pH allant de 2 à 10 y compris le pH normal (pH= 7,07) de la solution polluée de 2,4-D. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0,1g de charbon actif à 25 ml de la solution de 2,4-D (80 et 90 mg.l⁻¹ à température ambiante T= 25±2°C).

Enfin, nous avons utilisé la spectrophotométrie ultraviolette/visible pour mesurer la concentration de l'adsorbat.

Les résultats obtenus sont tabulés dans le tableau **IV.8** et sont représentés graphiquement sur la figure **IV.10**.

Table IV. 8: Évolution du taux d'élimination en fonction du pH.

C₀= 80 (mg/l)	pH	2,01	4,05	6,09	7,07	8,10	10,04
	C _{eq} (mg/l)	0,063	0,189	0,151	0,693	1,587	2,292
	Taux d'élimination%	99,92	99,76	99,81	99,13	98,02	97,13
C₀= 90 (mg/l)	pH	2,01	4,05	6,09	7,07	8,10	10,04
	C _{eq} (mg/l)	0,14	0,34	0,67	0,39	1,85	3,50
	Taux d'élimination%	99,85	99,62	99,26	99,57	97,94	96,11

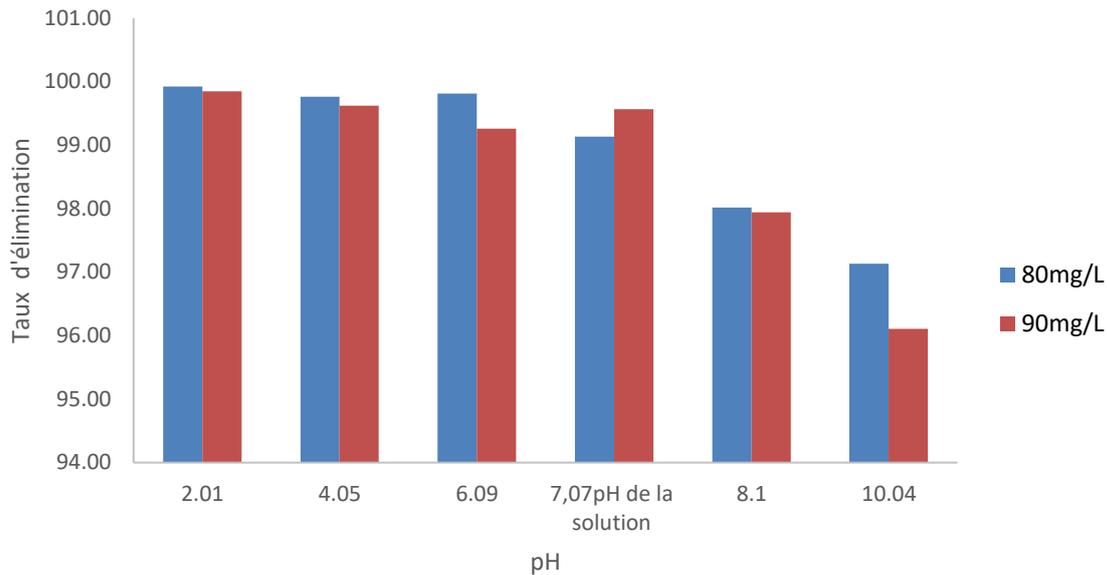


Figure IV. 10: Effet du pH sur l'adsorption du 2,4-D par CA.

Les résultats représentés graphiquement dans la figure IV. 11 , montre que le meilleur résultat de taux d'élimination de 2,4-D est acquis à pH de la solution 7,07. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides.

4.7.4-L'étude cinétique

A été réalisée en agitant la masse optimale du charbon, préalablement déterminée, dans la solution aqueuse de 2,4-D à 80 et 90 mg.l⁻¹. L'élimination de l'herbicide a été suivie durant différents temps de contact avec l'adsorbant, (de 5 jusqu'à 45 minutes).

Les solutions ont été centrifugés et la concentration résiduelle du polluant a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV/ visible.

Table IV. 9: Résultats de cinétique de 2,4-D sur l'adsorption de CA.

Chapitre IV : Partie expérimentale

C0=80(mg/l)	Temps (min)	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80
	Ceq (mg/l)	27,20	10,97	8,15	3,72	1,12	1,03	0,86	0,39	0,14	0,11
	% d'élimination	65,99	86,29	89,81	95,36	98,60	98,71	98,93	99,51	99,83	99,86
	qt (mg/g)	13,20	17,26	17,96	19,07	19,72	19,74	19,79	19,90	19,97	19,97
	Log (qe-qt)	0,83	0,44	0,31	-0,04	-0,57	-0,61	-0,69	-1,06	-1,61	-1,74
C0= 90 (mg/l)	Ceq (mg/l)	33,88	31,99	23,17	8,36	5,28	2,30	1,07	0,79	0,29	0,25
	% d'élimination	62,36	64,46	74,25	90,71	94,14	97,44	98,81	99,12	99,68	99,72
	qt (mg/g)	14,03	14,50	16,71	20,41	21,18	21,92	22,23	22,30	22,43	22,44
	Log (qe-qt)	0,92	0,90	0,75	0,31	0,10	-0,27	-0,64	-0,80	-1,48	-1,63

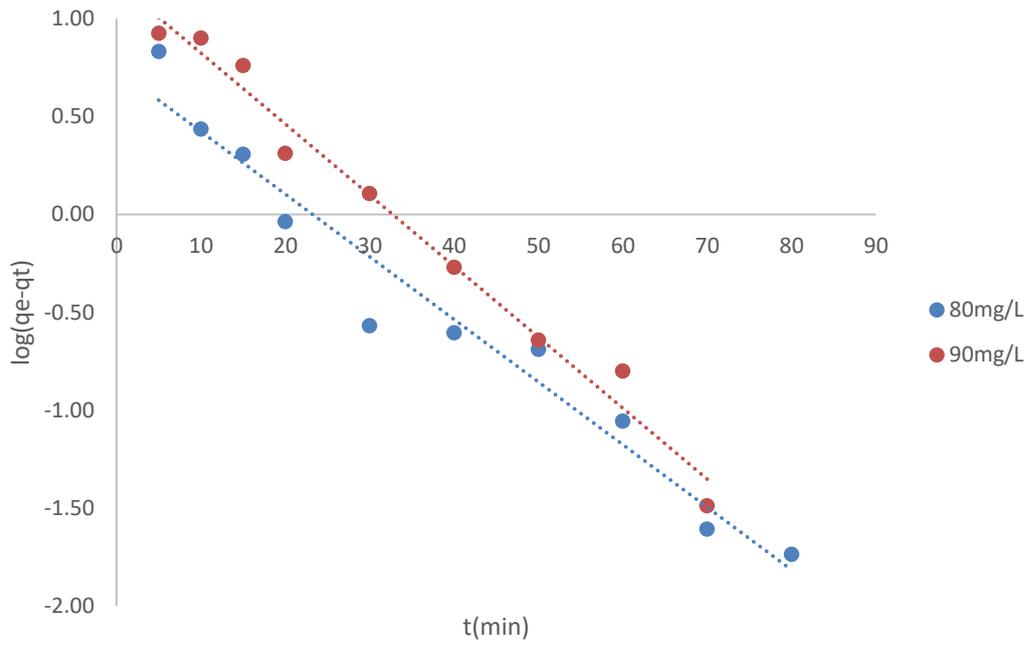


Figure IV. 12: Cinétique d'adsorption de 2,4-D par le CA pseudo-ordre 1.

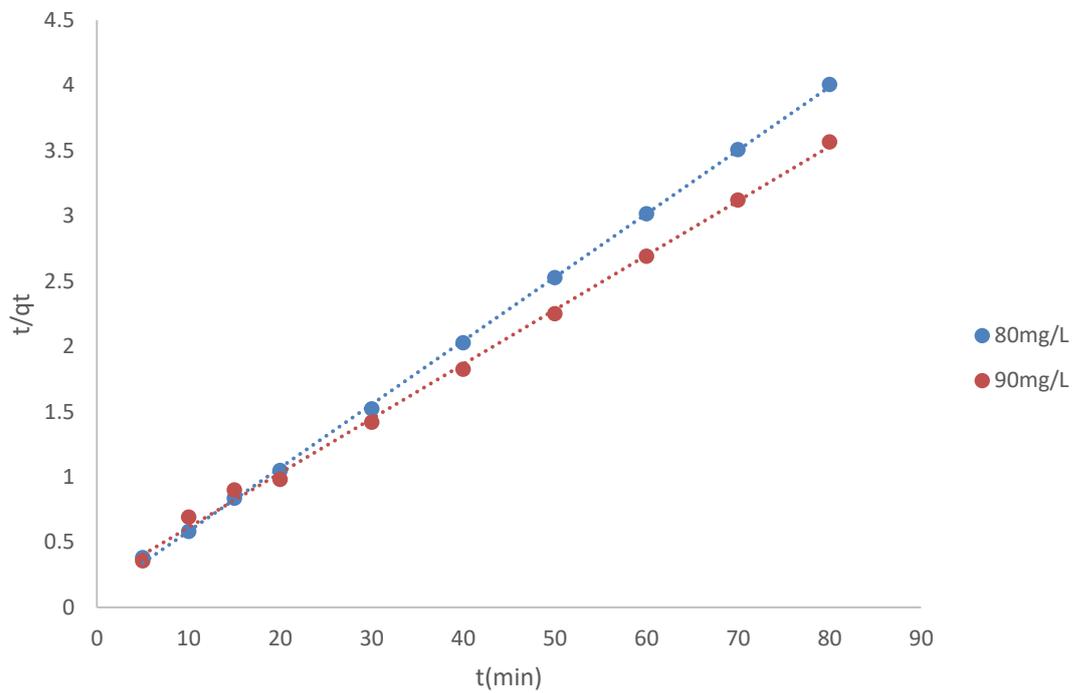


Figure IV. 13: Cinétique d'adsorption de 2,4-D par le CA pseudo-ordre 2.

Pseudo 1^{er} ordre : $\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - K_1 t$

Pseudo 2^{ème} ordre : $\frac{t}{q} = \left(\frac{1}{q_{e2}}\right) + \frac{1}{K_2(q_{e2})^2}$

Table IV. 10: Paramètres cinétique d'adsorption du 2,4-D.

C(mg/l)	80	90
$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	18,230	22,460
$K_1(\text{min}^{-1})$	-0,083	-0,073
$q_{e1\text{cal}}$ (mg/g)	15,380	5,530
R^2	0,981	0,958
$K_2(\text{min}^{-1})$	5,240	2,550
$q_{e2\text{cal}}$ (mg/g)	20,530	23,980
R^2	0,999	0,998

- Pour l'étude cinétique de pseudo premier ordre, la valeur du coefficient de corrélation R^2 est faible, et les deux valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale maximale et de la capacité d'adsorption calculée sont très différentes, éliminant ainsi le modèle cinétique de pseudo-premier ordre.

- Des études cinétiques de pseudosecond ordre ont été appliquées dans cette étude. Nous avons remarqué que les valeurs du coefficient de corrélation R^2 du charbon actif utilisé étaient de 0,999 et 0,998. Nous avons également remarqué que les deux valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale maximale et de la capacité d'adsorption graphique étaient proches, nous pouvons donc conclure que l'hydrogène généré par l'adsorption du charbon est affecté par le contrôle dynamique secondaire.

4.7.5-Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique qui représente l'équilibre thermodynamique adsorbant-adsorbat. Il exprime la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant q_e (mg.g^{-1}) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (mg.l^{-1}).

Pour étudier l'isotherme d'adsorption, on prépare une série des béchers contenant 25 ml de solution de concentration qui varient entre 60 et 350 mg.l^{-1} auxquelles on a ajouté la dose de l'adsorbant trouvé auparavant et dans le pH de solution. L'ensemble des béchers sont agités pendant 1h 30 min, puis centrifugés et analysés.

Tableau IV.11. Résultats des isothermes sur l'adsorption de 2,4-D par le charbon actif.

C_0	60	65	75	80	90	200	250	270	300	320	350
C_{eq}	0,076	0,315	0,378	0,693	0,781	10,479	22,922	45,088	53,401	62,469	69,143
Taux d'élimination	99,87	99,52	99,50	99,13	99,13	94,76	90,83	83,30	82,20	80,48	80,24
C_{eq}/q_t	0,005	0,019	0,020	0,035	0,035	0,221	0,404	0,802	0,866	0,970	0,985
$\text{Log}(C_{eq})$	-1,121	-0,501	-0,422	-0,159	-0,107	1,020	1,360	1,654	1,727	1,795	1,839
$\text{Log } Q_t$	1,175	1,208	1,270	1,297	1,348	1,675	1,554	1,749	1,789	1,808	1,846

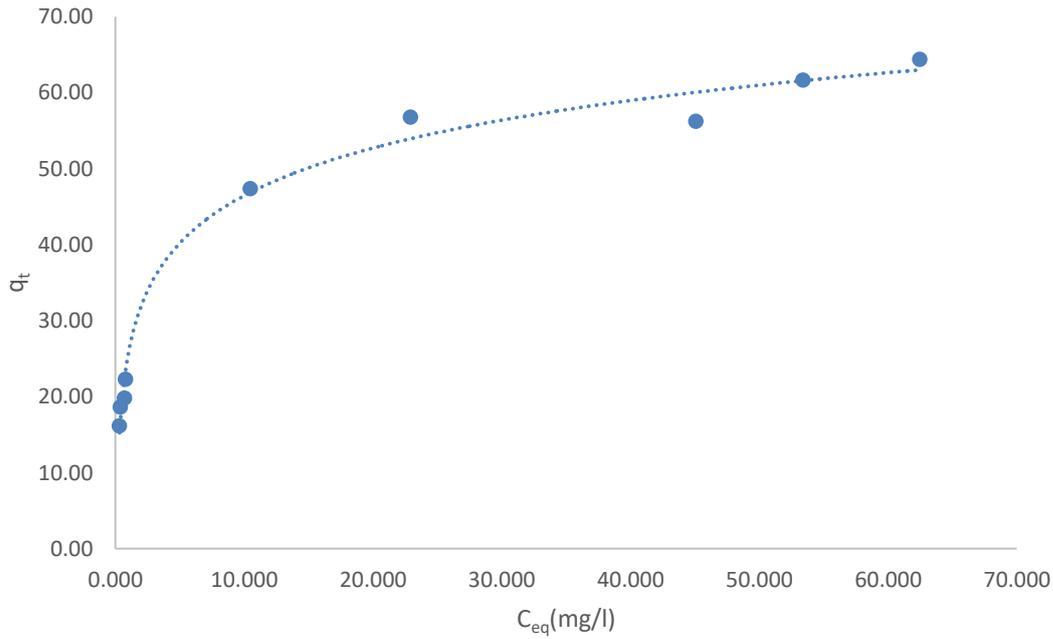


Figure IV. 14:Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption 2,4-D sur CA.

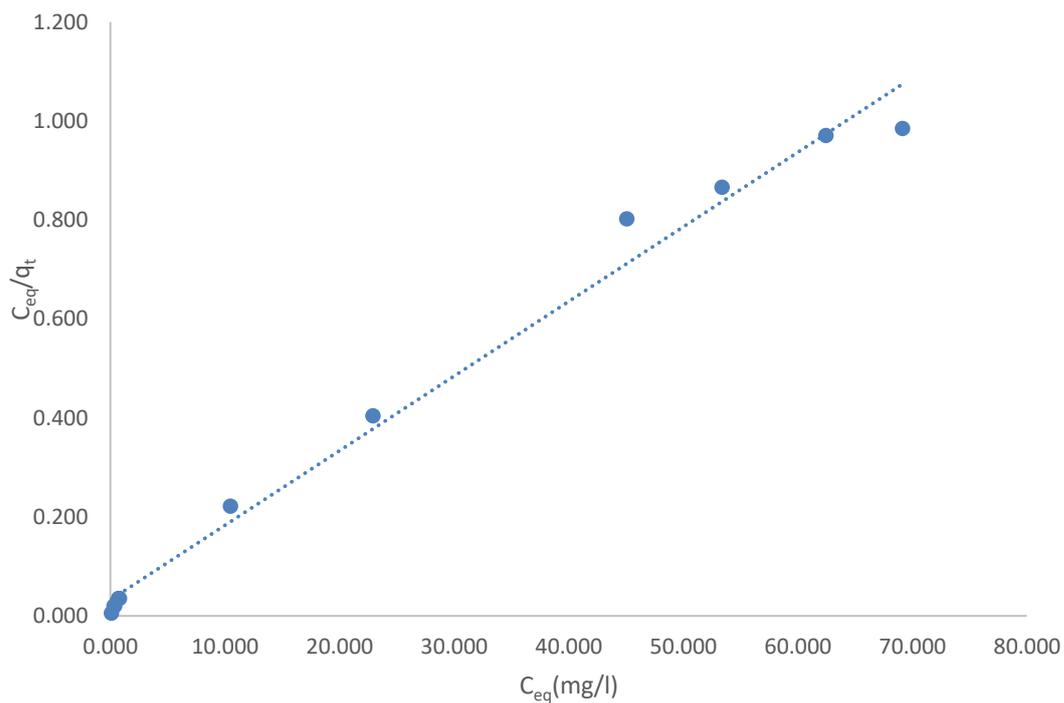


Figure IV.14: Représentation linéaire de Langmuir.

D'après la figure IV.11 et selon la classification de Giles et al, l'isothermes obtenue est du type L la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration du polluant jusqu'à atteindre un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation d'une monocouche.

Table IV. 11: Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de 2,4-D.

Model de Langmuir	Model de Freundlich
Y=0,0151x+0,0324	Y= 0,2635x+1,3865
R ² =0,99	R ² =0,97
K _L = 0,46	K _F = 24,35
b=66,22	n=3,79

Les deux modèles de Langmuir et de Freundlich représentent convenablement le processus de l'adsorption de 2,4-D avec des coefficients $R^2 > 0,90$.

La constante de Freundlich $n > 1$ prononce qu'il y a une affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.

4.7.6-Etude thermodynamiques

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption a été étudié en variant ce paramètre de 20 à 40°C à l'aide d'un bain thermostat pour maintenir la température à la valeur désirée. Les essais ont été réalisés en agitant 0,1 g de charbon actif dans 25 ml de la solution de 2,4-D 80 et 90 mg.l⁻¹.

Table IV. 12: Etude du l'effet de la température sur l'adsorption de 2,4-D par CA.

C _o (mg/l) 80mg/l	T(K)	298	298	303	313
	1/T*10 ³	3,41	3,36	3,30	3,19
	C _{eq} (mg/l)	0,15	0,20	0,34	0,60
	Ln (K _d)	4,88	4,60	4,07	3,49
C _o (mg/l) 90mg/l	C _{eq} (mg/l)	0,18	0,29	0,50	0,97
	Ln (K _d)	4,85	4,35	3,79	3,13

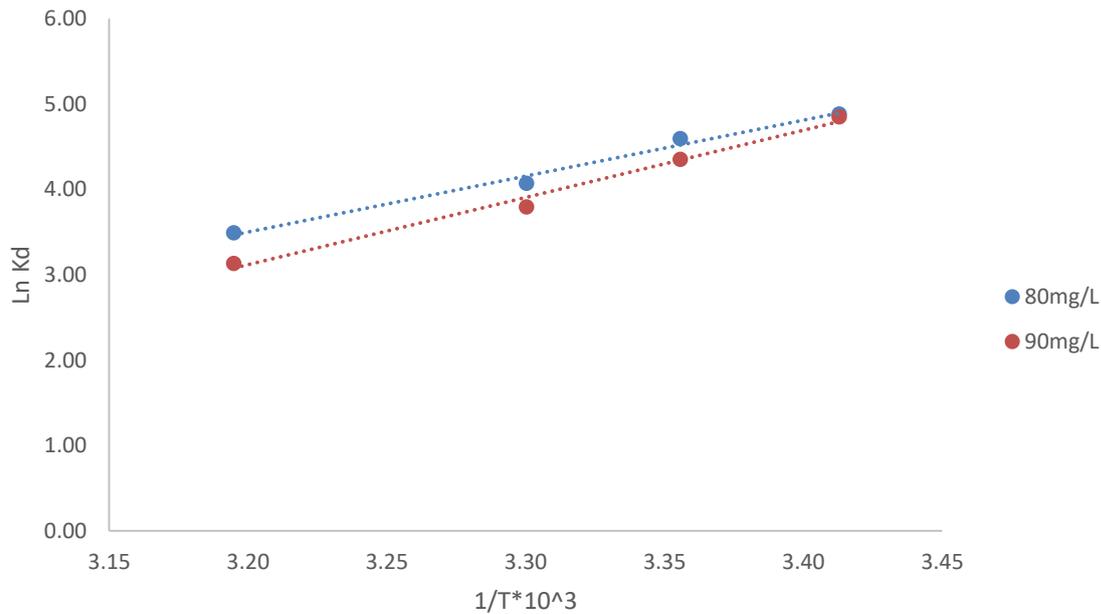


Figure IV. 15: Effet de la température sur l'adsorption du 2,4-D.

Sur la base des données présentées dans l'histogramme, il est clair que l'augmentation de la température augmente la capacité d'adsorption du charbon actif. En effet, à mesure que les températures augmentent, davantage de contaminants sont éliminés. Cette amélioration peut être attribuée à une augmentation de la mobilité des molécules adsorbantes et de leur taux de diffusion à travers la couche limite externe et les pores internes des particules adsorbantes, ce qui favorise leur interaction avec le charbon actif. Cette augmentation est favorisée par une diminution de la viscosité de la solution due à une augmentation de la température, permettant ainsi une meilleure exposition des contaminants vers des sites d'adsorption normalement inaccessibles.

4.7.7-Les fonctions thermodynamiques

Les paramètres thermodynamique de l'adsorption comme la variation de l'enthalpie ΔH , l'entropie ΔS et l'énergie libre ΔG , sont nécessaire pour résoudre les grandeurs de la variation des paramètres pendant le processus d'adsorption du au transfert de l'unité de mole de soluté de la solution vers l'interface solide.

Les équations (II.13, II.14 et II.15) sont utilisées pour estimer ces fonctions thermodynamiques.

Table IV. 13: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du 2,4-D.

	ΔG° (KJ/mole)				ΔH° (KJ/mole)	ΔS° (J/mole.K)
	à 293°K	à 298°K	à 303°K	à 313°K		
80 mg/l	-11,88768	-11,39683	-10,25290	-9,08169	54,52	-145,38
90 mg/l	-11,81460	-10,77743	-9,54754	-8,14514	65,56	-183,90

Une variation négative de l'énergie libre ΔG indique que le processus est rapide et spontané pour 2,4-D sur le charbon étudié. Les valeurs négatives de ΔH indiquent que le processus est exothermique pour l'adsorption du 2,4-D par CA. La valeur de l'entropie obtenue est négative, indiquent une diminution de désordre à la surface de charbon actif qui indique la fixation des molécules.

Conclusion générale

L'étude menée en laboratoire s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux. Nous avons évalué la réactivité et l'efficacité du charbon actif préparé dans le processus d'adsorption du 2,4-dichlorophénoxyacétique.

La revue bibliographique initiale nous a permis d'avoir un aperçu de l'adsorbant et du 2,4-dichlorophénoxyacétique étudiés, ainsi que des techniques d'adsorption utilisées.

Cette étude pratique a inclus plusieurs effets variables tels que la masse du charbon actif, le temps de contact, la concentration, la température et le pH du milieu sur l'affinité entre l'adsorbant et la molécule adsorbée afin de déterminer les meilleurs résultats et les plus idéaux pour cette adsorption.

Ce travail se résume comme suit :

- La masse optimale du charbon actif est 0,1g.
- Le pH optimum est le pH de la solution avec une valeur 7,07 donne le pourcentage d'élimination le plus élevé.
- La cinétique d'élimination de ce polluant sur le matériau étudié suivant une expression de vitesse de sorption du pseudo-second ordre qui représente mieux cette adsorption avec une capacité d'adsorption calculée presque égale à celle expérimentale, avec un temps de contact optimum de 1h30 minutes.
- Les modèles de Langmuir et de Freundlich représentent convenablement le processus de l'adsorption de 2,4D avec une capacité d'adsorption 66,66 mg/g et des coefficients $R^2 > 0,9$.
- La constante de Freundlich $n > 1$ prononce qu'il y a une affinité entre l'adsorbant / adsorbat.
- les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption du polluant sur le charbon actif est un processus exothermique spontané.

A la fin on peut conclure que le charbon actif préparé est un matériau efficace dans l'adsorption de 2,4D dissout dans les solutions aqueuses et qu'il peut être utilisé dans le domaine des traitements des eaux et la lutte contre la pollution.