

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE.
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE.**

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj.

Faculté des Sciences et de la Technologie.

Département Génie de l'environnement.

Mémoire

Présenté pour l'obtention du

DIPLÔME DE MASTER

FILIÈRE : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement.

Par

Belhadad Dounia & Adouane Assia

Intitulé:

Évaluation de la performance d'un procédé de dépollution des eaux usées.

Soutenu le : 30/06/2025

Devant le Jury composé de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Établissement</i>
<i>Mme H. Faid</i>	<i>MCA</i>	<i>Président</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>Mme S. Bekri</i>	<i>MCB</i>	<i>Encadrant</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>Mme N. Djebri</i>	<i>MCB</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>

Année Universitaire 2024/2025

Remerciements

Tout d'abord, je dois remercier ALLAH le tout puissant qui nous a donné l'envie, la volonté, la force, le courage et la patience pour mener à terme ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Mme BEKRI Sarra, professeur au département de Génie des Procédés, pour la confiance qu'elle nous ont accordée en acceptant de nous encadrer, ainsi que pour ses précieux conseils et son accompagnement tout au long de l'élaboration de ce travail.

Nous remercions également les membres du jury qui nous font l'honneur d'évaluer ce mémoire, ainsi que l'ensemble des enseignants de la filière Génie des Procédés pour la qualité de leur encadrement tout au long de notre parcours universitaire.

Nos remerciements vont aussi au responsable de laboratoire, pour son aide précieuse et son soutien dans la réalisation des travaux pratiques.

Nous exprimons notre gratitude au chef de département, ainsi qu'à tous nos enseignants, qui ont contribué à notre formation depuis l'école primaire jusqu'aux études Universitaires.

Enfin nous remercions chaleureusement tous les amis, les collègues et toutes les personnes qui nous ont encouragés et soutenus, de près ou loin, durant la réalisation de notre travail.

Merci à toutes et à tous.

Dédicaces

*Je dédie ce travail, À celui dont le front a été marqué par la sueur,
celui qui m'a appris que la réussite ne vient qu'avec la patience et la persévérance,
à la lumière qui a illuminé mon chemin, au flambeau dont la lueur ne s'éteint jamais dans
mon cœur, à celui de qui j'ai puisé ma force et ma fierté...*

*À mon cher père : **Belhadad Ibrahim.***

*À celle que Dieu a placé le paradis sous ses pieds, à celle qui a facilité mes épreuves par
ses prières, à cette femme exceptionnelle qui a toujours rêvé de me voir briller un jour
comme celui-ci...*

*À ma chère mère : **Bennia Noura.***

*À mes piliers solides, à ma sécurité et à mes jours de paix,
à ceux qui ont renforcé mon dos,
qui furent pour moi des sources inépuisables de réconfort et de tendresse,
à la prunelle de mes yeux : **mes frères et sœurs, Fateh, KENZA et Meriem.***

*À ma nièce adorée **Rihane Ben Hammadi,**
qui m'a soutenue par son sourire d'enfant, pur et sincère.*

*À tous ceux qui ont été un soutien fidèle tout au long de ce chemin,
aux amis loyaux, compagnons de route, et camarades dans l'épreuve,
à ceux qui m'ont comblée de leurs émotions et de leurs conseils sincères...*

*Et à mon cher chat, compagnon silencieux de mes nuits blanches,
dont la présence douce et les regards apaisants ont soulagé mon stress et rempli mes
moments de solitude de chaleur silencieuse.*

*À vous tous, ma famille bien-aimée et ceux que j'aime,
je vous dédie ce travail, fruit d'un rêve longtemps nourri.
Louange à Dieu pour le commencement et pour l'aboutissement.
Merci, avec tout mon amour et ma gratitude.*

DOUNIA

*Je dédie ce travail, À celui dont le front a été marqué par la sueur,
celui qui m'a appris que la réussite ne vient qu'avec la patience et la persévérance,
à la lumière qui a illuminé mon chemin, au flambeau dont la lueur ne s'éteint jamais dans
mon cœur, à celui de qui j'ai puisé ma force et ma fierté...*

À mon cher père : Adouane Lahcen.

*À celle que Dieu a placé le paradis sous ses pieds, à celle qui a facilité mes épreuves par
ses prières, à cette femme exceptionnelle qui a toujours rêvé de me voir briller un jour
comme celui-ci...*

À ma chère mère : Beztout Hadjira.

*À mes piliers solides, à ma sécurité et à mes jours de paix,
à ceux qui ont renforcé mon dos,
qui furent pour moi des sources inépuisables de réconfort et de tendresse,
à la prunelle de mes yeux: mes frères et sœurs, Salim, Walid, Laila, Rahima.*

*À tous ceux qui ont été un soutien fidèle tout au long de ce chemin,
aux amis loyaux, compagnons de route, et camarades dans l'épreuve,
à ceux qui m'ont comblée de leurs émotions et de leurs conseils sincères...*

*À vous tous, ma famille bien-aimée et ceux que j'aime,
je vous dédie ce travail, fruit d'un rêve longtemps nourri.
Louange à Dieu pour le commencement et pour l'aboutissement.
Merci, avec tout mon amour et ma gratitude.*

ASSIA

Résumé

Ce travail vise à étudier la possibilité d'utiliser du charbon actif préparé à partir de coquilles d'œufs comme moyen efficace pour le traitement des eaux usées par adsorption. Les coquilles d'œufs, riches en calcium et en carbone, représentent un déchet agricole prometteur pour la production d'un charbon actif aux propriétés intéressantes.

Le charbon actif a été préparé à partir des coquilles d'œufs selon une étape principale : la carbonisation et l'activation thermique. Il a ensuite été caractérisé physico-chimiquement afin de déterminer ses propriétés de surface et sa capacité d'adsorption.

Le matériau obtenu a été appliqué au traitement d'eaux polluées, et l'influence de plusieurs paramètres a été étudiée : le temps de contact, la quantité de charbon et le pH. Les résultats ont montré une efficacité notable dans la réduction de certains indicateurs comme la DCO et la turbidité, confirmant ainsi la performance de ce charbon comme adsorbant alternatif, économique et respectueux de l'environnement.

Mots clés: Charbon actif, coquilles d'œufs, adsorption, eaux usées.

Abstract

This study aims to investigate the potential use of activated carbon derived from eggshells as an effective means for treating wastewater through adsorption. Eggshells, rich in calcium and carbon, are an agricultural waste with promising properties for producing high-performance activated carbon.

The activated carbon was prepared from eggshells via a main step: thermal carbonization. It was then characterized physicochemically to determine its surface properties and adsorption capacity. The prepared carbon was applied in the treatment of contaminated water, with several influencing factors examined, including contact time, carbon dosage, and pH level. The results demonstrated significant efficiency in reducing indicators such as COD and turbidity, confirming the potential of this carbon as an economical and environmentally friendly adsorbent.

Keywords: Activated charcoal, egg shells, adsorption, waste water.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة إمكانية استعمال الفحم النشط المحضّر من قشور البيض كوسيلة فعالة لمعالجة المياه المستعملة بواسطة تقنية الامتزاز، تُعد قشور البيض نفايات زراعية غنية بالكالسيوم والكربون، مما يجعلها مادة أولية واعدة لتحضير فحم نشط ذي خصائص مميزة .

تم تحضير الفحم النشط انطلاقًا من قشور البيض عبر مرحلتين الكربنة الحرارية، ثم خضع لعملية توصيف فيزيائي-كيميائي لتحديد خصائصه السطحية والقدرة الإمتزازية.

بعد التحضير، تم استخدام هذا الفحم في معالجة مياه ملوثة، حيث دُرست عدة عوامل مؤثرة على الأداء مثل زمن التلامس، كمية الفحم، ودرجة الحموضة (pH). أظهرت النتائج فعالية ملحوظة في تقليل بعض المؤشرات مثل (DCO) والعاكارة، مما يؤكد كفاءة هذا النوع من الفحم كمادة مازة بديلة، اقتصادية وصديقة للبيئة.

الكلمات المفتاحية: الفحم النشط, قشور البيض, الامتزاز, المياه المستعملة.

Sommaire

RESUME

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

PREMIERE PARTIE SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Généralité sur les eaux usées	
I.1.Introduction	3
I.2.Définition des eaux usées	3
I.3.Origines des eaux usées.....	3
I.3.1. Les eaux usées domestiques	3
I.3.2. Les eaux usées industrielles	3
I.3.3. Les eaux usées agricoles	3
I.3.4. Les eaux usées urbaine	4
I.4. Composition des eaux usées	4
I.4.1. Les micro-organismes	4
I.4.2. Les éléments traces, minéraux ou organiques	4
I.4.3. Substances nutritives	4
I.4.4. Les matières en suspension (M.E.S.).....	5
I.5. Les caractéristiques des eaux usées	5
I.5.1. Paramètres organoleptiques.....	5
I.5.1.1. Goût.....	5
I.5.1.2. Odeur	5
I.5.1.3. Couleur.....	5
I.5.2. Paramètres physiques	6
I.5.2.1. Le potentiel d'hydrogène (pH)	6
I.5.2.2. Température	6
I.5.2.3. La conductivité électrique (CE)	6
I.5.2.4. La turbidité.....	7

I.5.2.5. Matières en suspension (MES)	7
I.5.3. Paramètres chimiques	7
I.5.3.1. La demande chimique en oxygène (DCO).....	7
I.5.3.2. Demande biochimique en oxygène (DBO).....	8
I.5.3.3. Le carbone organique total (COT)	8
I.6. Conclusion	8

Chapitre II: Les phénomènes d'adsorption et les types d'adsorbants

II. 1. Introduction.....	9
II. 2. Adsorption	9
II. 3. Définition de l'adsorption	9
II. 3.1. Types d'adsorption	10
II.3.1.1. Adsorption physique (Physisorption).....	10
II. 3.1.2. Adsorption chimique (Chimisorption).....	10
II.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption (formes non linéaires).....	11
II.5. Mécanisme de l'adsorption	12
II.6. Paramètres de l'adsorption.....	13
II.7. L'isotherme d'adsorption.....	14
II.8. Les adsorbants.....	14
II.9. Critères de choix d'un adsorbant	15
II.10. Fabrication du charbon actif.....	15
II.10.1. Carbonisation.....	15
II.10.2. Activation	16
II.10.2.1. L'activation physique	16
II.10.2.2. L'activation chimique.....	16
II.11. Caractérisation du charbon actif.....	17
II.11.1. Caractérisation chimique.....	17
II.11.1.1. PH de point de charge nulle (pHpzc)	17
II.11.1.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	17
II.11.2. Caractérisations texturales	18
II.11.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	18
II.11.2.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG)	18
II.11.2.3. L'indice d'iode	18
II.11.2.4. Indice de bleu de méthylène.....	19
II.11.2.5. Indice de Boehm.....	19
II.12. Conclusion.....	20

DEUXIEME PARTIE ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre III : Les méthodes de préparation et de caractérisation physico-chimique

<i>III.1. Préparations de charbon actif</i>	32
<i>III.1.1. La matière première (la coquille d'œuf)</i>	32
<i>III.1.2. Préparation de la matière première</i>	32
<i>III.1.3. Rendement</i>	33
<i>III.2 Caractérisation du charbon actif</i>	34
<i>III.2.1 Caractérisation physico-chimique</i>	34
III.2.1.1. Le pH du point de charge nulle (pH _{pzc})	34
III.2.1.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	35
III.2.1.3. Thermogravimétrie (ATG)	36
III.2.1.4. Études par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier	37
<i>III.2.2 Caractérisation texturale</i>	38
III.2.2.1 Indice d'iode	38
III.2.2.2. Indice de bleu de méthylène (BM)	40
III.2.2.3. Résultats des capacités d'adsorption	41
III.2.2.4. Indice de Boehm	41
<i>III.3. Conclusion</i>	43

Chapitre IV: Adsorption des polluants par un charbon actif

<i>IV.1. Présentation de l'ONA</i>	43
<i>IV.2. Étude des effets (conditions opératoires)</i>	44
<i>IV.2.1. Effet de la masse</i>	44
<i>IV.2.2. Effet de temps</i>	45
<i>IV.2.3. Effet de pH</i>	47
<i>IV.3. Caractéristiques de l'eau traitée</i>	48
<i>IV.3.1. Analyses physiques</i>	48
IV.3.1.1. Mesure du pH	48
IV.3.1.2. Mesure de la conductivité électrique	50
IV.3.1.3. Mesure de la turbidité.....	51
<i>IV.3.2. Analyse chimique</i>	53
IV.3.2.1. Demande biochimique en oxygène (DBO ₅)	53
IV.3.2.2. Demande chimique en oxygène DCO	55
IV.3.2.3. La salinité.....	56

<i>IV.4. Dosage de la dureté totale ou titre hydrométrique (TH).....</i>	<i>58</i>
<i>IV.4.1. Méthode par complexométrie à l'EDTA.....</i>	<i>58</i>
<i>IV.4.2. Détermination de la dureté calcique (TH-Ca).....</i>	<i>59</i>
<i>IV.4.3. Détermination de la dureté magnésienne (TH-Mg).....</i>	<i>60</i>
<i>IV.4.4. Dosage des ions chlorure (Méthode de Mohr).....</i>	<i>62</i>
<i>IV.4.5. Dosage des nitrates (méthode au salicylate de sodium).....</i>	<i>64</i>
<i>IV.4.6. Dosage des ions nitrites par la méthode au réactif de Zambelli.....</i>	<i>67</i>
<i>IV.5. Conclusion</i>	<i>69</i>
<i>Conclusion générale</i>	<i>60</i>

LISTE DES ABREVIATIONS

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

BM : Bleu de méthylène.

CA : Charbon actif activé par acide.

DBO₅ : Demande biochimique en oxygène pendant 5 jours.

DCO : Demande chimique en oxygène.

DRX : Diffraction des rayons X.

E.D: Eau distillée.

EDTA : Ethylène Diamine Tétra Acétique.

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier.

M : Masse.

NaCl : Chlorure de Sodium.

NTU : Unité Néphélométrie de turbidité.

pH : Potentiel hydrogène.

pH_{pzc} : pH de point de charge nulle.

T : Température.

T : Temps.

TH : Titre hydrotimétrique.

UV-visible: Ultra-violet visible.

LISTE DES FIGURES

Figure II.1. Adsorption physique et chimique. [8,9].....	11
Figure II.2. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain : 1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface. [18]	13
Figure II.3. Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant. [19]	13
Figure.III.1. Les coquilles d'œufs après le séchage et broyage.	22
Figure.III.2. Variation du pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$	23
Figure.III.3. Schéma de diffraction des rayons X (DRX).	25
Figure.III.4. La perte de masse (%) en fonction de la température (T °C) obtenues par ATG pour le charbon actif.	25
Figure.III.5. Spectre d'FTIR des charbons actifs préparés.	27
Figure.IV.1. Localisation de la station du traitement de BBA.	32
Figure.IV.2. Évolution de la DCO et de la turbidité en fonction de la masse M (mg).	33
Figure.IV.3. Évolution de la DCO et de la turbidité en fonction du temps de contact avec le charbon actif.	35
Figure.IV.4. Évolution de la DCO et de la turbidité en fonction du pH après traitement au charbon actif.	36
Figure.IV.5. pH-mètre utilisé pour les mesures.	38
Figure.IV.6. Conductimètre utilisé pour les mesures.	39
Figure.IV.7. Turbidimètre utilisé pour les analyses.	41
Figure.IV.8. DBO-mètre utilisé pour les mesures.	43
Figure.IV.9. Spectrophotomètre utilisé pour l'analyse de la DCO.	44
Figure.IV.10. Salinomètre utilisé pour les mesures.	46
Figure.IV.11. Virage de couleur du rouge rosé au bleu pour détermination du TH.	48

Figure.IV.12. <i>Virage de couleur au violet pour la détermination du TH-Ca.</i>	49
Figure.IV.13. <i>Virage de la couleur de jaune à la brune pour détermination du Cl⁻.</i>	52
Figure.IV.14. <i>Courbe d'étalonnage des nitrates.</i>	54
Figure.IV.15. <i>Représentation du dosage des nitrates (NO₃⁻) par la méthode au salicylate de sodium.</i>	55
Figure.IV.16. <i>Courbe d'étalonnage des nitrites.</i>	57
Figure.IV.17. <i>Représentation du dosage des nitrites (NO₂⁻) par la méthode de Zambelli.</i>	57

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau II.1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [10]</i>	11
<i>Tableau II.2. Les modèles appliqués de la cinétique d'adsorption.</i>	12
<i>Tableau II.3. Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [23].</i>	15
<i>Tableau.III.1. Le rendement du charbon actif.</i>	22
<i>Tableau.III.2. Capacité d'adsorption : indices d'iode et de bleu de méthylène.</i>	30
<i>Tableau.III.3. Résultat d'indices de Boehm.</i>	31
<i>Tableau.IV.1. Effet de masse sur la DCO et la turbidité.</i>	33
<i>Tableau.IV.2. Effet de temps de contact sur la DCO et la turbidité.</i>	34
<i>Tableau.IV.3. Effet de pH sur la DCO et la turbidité.</i>	36
<i>Tableau.IV.4. Valeurs de pH mesurées avant et après adsorption.</i>	38
<i>Tableau.IV.5. Valeurs de conductivité mesurées avant et après adsorption.</i>	39
<i>Tableau.IV.6. Résultats de la mesure de la turbidité.</i>	41
<i>Tableau.IV.7. Les résultats de la DBO5.</i>	43
<i>Tableau.IV.8. Résultats de la DCO.</i>	44
<i>Tableau.IV.9. Résultats de la salinité.</i>	46
<i>Tableau.IV.10. Résultats de la dureté.</i>	50
<i>Tableau.IV.11. Résultats des ions chlorures.</i>	52
<i>Tableau.IV.12. Préparation des capsules pour l'étalonnage des nitrates par méthode spectrophotométrique.</i>	54
<i>Tableau.IV.13. Résultats des ions de nitrate et nitrite.</i>	58



***INTRODCUTION
GENERALE***

Introduction :

L'eau, élément fondamental à l'origine de la vie, constitue une ressource précieuse et irremplaçable. [1] Elle est essentielle non seulement à la survie humaine, mais également au bon fonctionnement des systèmes économiques. [2] Aujourd'hui, elle représente la ressource naturelle la plus indispensable, mais aussi l'une des plus menacées par les activités humaines croissantes. [3]

La qualité des eaux de surface s'est dégradée sous l'effet des rejets agricoles, industriels et domestiques. [1] Dès les années 1970, l'élimination et le traitement des eaux usées sont devenus des enjeux majeurs. Face à la pollution croissante de l'eau et à ses conséquences sur le milieu naturel, les pays développés ont commencé à adopter des politiques environnementales strictes pour protéger les ressources en eau. [4]

Dans ce contexte, la recherche de nouveaux matériaux poreux capables d'adsorber efficacement les polluants issus des effluents liquides et gazeux connaît un essor considérable. Les charbons actifs, utilisés depuis longtemps, restent des matériaux de choix en raison de leur grande capacité d'adsorption, de leur large spectre d'action, de leur régénéralité et de leur coût relativement faible. [5]

La production de charbon actif repose sur un procédé de chauffage contrôlé de matières organiques, provoquant une altération de leur structure moléculaire. Lors de cette pyrolyse, des éléments volatils tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le soufre sont éliminés sous forme gazeuse. Le résidu solide, appelé « carbonat » ou « semi-coke », contient des couches graphitiques mal organisées, renfermant des pores et interstices partiellement obstrués par des dépôts goudronneux. Cette configuration limite sa surface poreuse et donc son pouvoir adsorbant. Une activation ultérieure est alors nécessaire pour éliminer ces dépôts et développer la porosité du matériau. [6]

Dans une optique de développement durable et de valorisation des déchets, la production de charbon actif à partir de résidus agricoles constitue une alternative prometteuse, économique et

Introduction générale

respectueuse de l'environnement. De nombreux déchets lignocellulosiques riches en carbone tels que la peau de pomme, les noyaux de dattes, les noyaux de pêche, les épis de maïs, les grains de café, la bagasse, ou encore les coquilles de noix de coco, peuvent être valorisés comme précurseurs pour la production de charbons actifs. Ces précurseurs, bon marché et renouvelables, représentent une alternative intéressante au charbon actif commercial. [7]

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres principaux :

- ✚ Chapitre I : Généralités sur les eaux usées ;
 - ✚ Chapitre II : Les phénomènes d'adsorption et les types d'adsorbants ;
 - ✚ Chapitre III : Les méthodes de préparation et de caractérisation physico-chimique des charbons actifs ;
 - ✚ Chapitre IV : L'étude du traitement des eaux usées par les charbons préparés.
-

Références :

- [1] A. Daloz, L'épuration des eaux usées par les filtres plantés de macrophytes, Ecole Nationale Supérieure d'Architecture de Lyon, Formation continue au développement durable et équitable, Janvier 2007.
- [2] C.T. Tandia, Contrôle et suivi de la qualité des eaux usées, protocole de détermination des paramètres physico-chimiques et bactériologiques, Centre régionale pour l'eau potable et l'assainissement à faible coût, Centre collaborant de l'OMS, CREPA, Janvier 2007.
- [3] F. Z. Afri-Mehennaoui, L. Sahli, S. Mehennaoui, Evaluation de la contamination par le cadmium, le plomb et le zinc de l'eau, des sédiments de l'Oued Rhumel et son affluent le Boumerzoug, et leur transfert vers une plante semi-aquatique : *Rorippa Nasturtium-aquaticum*L., *Sciences & Technologie C – N°29* juin (2009), p : 46.
- [4] Boukerroucha. (2011). "Modélisation des stations d'épuration a boues activée cas de la station de Baraki (Alger) ". Thèse de Magister, ENA, Algérie, 173 pages.
- [5] Melle Mecheri Ghania, "Préparation Et Caractérisation Des Charbons Actifs A Partir D'un Bitume D'origine Pétrolière. Activation Par Les Hydroxydes", Mémoire Magister, 2011, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, P1 -21.
- [6] San Miguel G., Fowler D. G., Dall'Orso M. et Sollars J. C. (2001). Porosity and Surface characteristics of activated carbons produced from tyre rubber. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, (77): 1-8.
- [7] A. L. Cazetta, A. M.M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita M. R. Guilherme, A. C. Martins, T. L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117-125.
-

PREMIERE PARTIE:
SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Introduction

Les activités humaines ; domestiques, agricoles et industrielles produisent toutes sortes de déchets et de souillures qui sont transportés par voie liquide. Ils sont susceptibles d'engendrer différentes sortes de pollution et de nuisance dans le milieu récepteur. [1]

I.2.Définition des eaux usées

Définit les eaux usées comme étant des eaux ayant été utilisées pour des usages domestiques, industriels ou même agricole, constituant donc un effluent pollué et qui sont rejetées dans un émissaire d'égout. [2]

Ces eaux sont des eaux chargées des polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine. [3]

I.3.Origines des eaux usées

Les eaux usées sont chargées d'éléments indésirables qui présentent un danger pour les milieux, ce qui nécessite leur élimination par la conception d'une chaîne de traitement appropriée. Toutefois, il est essentiel de caractériser les eaux usées à traiter sur les plans quantitatif et qualitatif, et elles proviennent des trois sources suivantes. [4]

I.3.1. Les eaux usées domestiques

Les rejets directs des eaux usées domestiques dans le milieu naturel perturbent l'équilibre aquatique en transformant les rivières en égouts à ciel ouvert. Elle est caractérisée par :

- ✚ La présence de germes fécaux.
- ✚ Des sels minéraux.
- ✚ Des détergents.
- ✚ Des fortes teneurs en matière organique. [5]

I.3.2. Les eaux usées industrielles

Elle provient des usines et contient une grande diversité de produits ou de sous- produits de l'activité humaine. On se trouve : Des graisses matière organiques, des hydrocarbures, des métaux, des produits chimiques divers, des matières radioactives. [6]

I.3.3. Les eaux usées agricoles

Le secteur agricole peut produire des eaux usées contenant des matières azotées, phosphatées, des pesticides et des sels. [7]

En milieu rural, les pluies provoquent le lessivage des terres agricoles, entraînant engrais et pesticides vers les cours d'eau ou les nappes. Elles ont un caractère fertilisant très important. [8]

I.3.4. Les eaux usées urbaine

Les effluents urbains regroupent les eaux de ruissellement, principalement issues des pluies et du lavage des chaussées, les eaux résiduaires d'origine domestique (cuisine, nettoyage des locaux, etc.), ainsi que les rejets d'activités artisanales, comme ceux provenant de petites entreprises. Les eaux pluviales urbaines, en particulier, contiennent une quantité significative de métaux lourds et de résidus organiques, principalement issus du trafic routier. [9]

I.4. Composition des eaux usées

La composition des eaux usées varie considérablement en fonction de leur origine (industrielle, domestique, etc.). Elles peuvent contenir de nombreuses substances, sous forme solide ou dissoute, ainsi que de nombreux micro-organismes.

En fonction de leurs caractéristiques physiques, chimiques et biologiques, ainsi que du niveau de risque sanitaire qu'elles représentent, ces substances peuvent être classées en quatre groupes : les micro-organismes, les matières en suspension et organiques, les éléments traces minéraux et organiques, et les substances nutritives. [10]

I.4.1. Les micro-organismes

Les micro-organismes comprennent, par ordre croissant de taille : les virus, les bactéries, les protozoaires et aussi les helminthes. Ils proviennent dans leur immense majorité des matières fécales ; on distingue alors la flore entérique (i.e. intestinale) normale et les microorganismes pathogènes. [11]

I.4.2. Les éléments traces, minéraux ou organiques

Les micropolluants organiques et non organiques résultent d'une pollution multiple et complexe. Les micropolluants sont des éléments présents en quantité infinitésimale dans les eaux usées. La voie de contamination principale, dans le cas d'une réutilisation des eaux usées épurées, est l'ingestion. C'est la contamination par voie indirecte qui est généralement préoccupante. [10]

I.4.3. Substances nutritives

Les nutriments se trouvent en grande quantité dans l'eau usée, et constituent un paramètre de qualité important pour la valorisation de ces eaux en agriculture et en gestion des paysages. [12] Les éléments les plus fréquents dans les eaux usées sont l'azote, le phosphore et parfois le

potassium, le zinc et le soufre. Ces éléments se trouvent en quantités appréciables, mais en proportions très variables que ce soit, dans les eaux usées épurées ou brutes. [13]

I.4.4. Les matières en suspension (M.E.S.)

Les effluents urbains contiennent également des matières en suspension (M.E.S.), qui ne sont ni solubilisées ni colloïdales. Elles comprennent des particules organiques (résidus alimentaires, végétaux, microorganismes) et minérales (sables, poussières, oxydes). Leur concentration varie généralement entre 100 et 300 mg/l, mais peut augmenter en cas de pluie. Les M.E.S. réduisent la transparence de l'eau, favorisent la prolifération microbienne et peuvent entraîner des dépôts dans les milieux aquatiques. Elles sont en grande partie éliminées lors des premières étapes du traitement des eaux (dégrillage, décantation). [14]

I.5. Les caractéristiques des eaux usées

I.5.1. Paramètres organoleptiques

I.5.1.1. Goût

Le goût peut être défini comme l'ensemble des sensations gustatives, olfactives et de sensibilité chimique commune perçue lorsque l'aliment ou la boisson est dans la bouche. [15]

La saveur de l'eau potable doit être agréable ; dans les eaux de surface, la saveur désagréable est due essentiellement à la présence des algues, des champignons et des produits chimiques, un goût métallique est parfois donné par des sels ferreux. [16]

I.5.1.2. Odeur

Les eaux résiduaires industrielles se caractérisent souvent par une odeur désagréable et persistante. Cette odeur est une forme de pollution atmosphérique liée à la présence de matières organiques en décomposition, telles que les résidus de produits chimiques, les déchets biologiques ou les composés sulfurés. La dégradation de ces matières par des microorganismes libère des gaz malodorants comme le sulfure d'hydrogène, l'ammoniac ou les composés volatils organiques, qui contribuent à la nuisance olfactive. En plus de gêner les populations environnantes, ces odeurs indiquent souvent une charge polluante importante, pouvant engendrer des impacts négatifs sur la qualité de l'air, la santé publique, et l'écosystème local. [17]

I.5.1.3. Couleur

La couleur de l'eau peut varier du jaune pâle au brun rougeâtre, en fonction de la nature et de la concentration des matières colorantes qu'elle contient. Ces substances sont généralement

d'origine naturelle, provenant principalement de la décomposition des matières végétales. La teinte de l'eau dépend également du pH et de sa turbidité. [18]

Pour évaluer cette coloration, on peut la comparer à une série de solutions étalons de concentrations connues, ou bien la mesurer à l'aide de techniques spectrophotométrique. [19]

I.5.2. Paramètres physiques

I.5.2.1. Le potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH représente le degré d'acidité ou d'alcalinité du milieu. [20] Il mesure la concentration en ions H^+ dans l'eau et caractérise de nombreux équilibres physico-chimiques. Ce paramètre dépend de plusieurs facteurs, notamment de l'origine de l'eau. Le pH doit impérativement être mesuré sur le terrain à l'aide d'un pH-mètre ou par colorimétrie. [21]

Le pH est un paramètre clé dans le traitement par électrocoagulation : il influence la conductivité de la solution, la dissolution des électrodes, la spéciation des hydroxydes, ainsi que le potentiel Zêta des particules colloïdales. Les cations d'aluminium et de fer, ainsi que leurs hydroxydes, assurent la déstabilisation des colloïdes et forment les espèces coagulantes actives, qui peuvent se former en milieu alcalin, neutre ou acide.

Pendant l'électrocoagulation, le pH évolue constamment : il augmente lorsque le pH initial de l'eau se situe entre 4 et 9, tandis qu'il tend à diminuer lorsque le pH initial est supérieur à 9. [22, 23]

I.5.2.2. Température

La température est un paramètre souvent négligé dans les réseaux de collecte urbains, mais elle devrait être surveillée de manière plus rigoureuse, notamment en présence de rejets industriels dans le réseau. En effet, le bon fonctionnement de certains ouvrages d'épuration est très sensible à des températures trop élevées. Ainsi, tout rejet dans le réseau doit impérativement présenter une température inférieure à 30 °C. [24]

I.5.2.3. La conductivité électrique (CE)

La conductivité est la propriété qu'à l'eau de permettre le passage d'un courant électrique. Elle fournit une indication précise sur la teneur en sels dissous (salinité de l'eau).

Elle s'exprime en microsiemens par centimètre ($\mu S/cm$) et représente l'inverse de la résistivité, exprimée en ohms par centimètre (Ω/cm). La mesure de la conductivité permet d'évaluer la minéralisation globale de l'eau. Elle est particulièrement utile, car au-delà d'un seuil

de salinité correspondant à une conductivité de 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, la prolifération des micro-organismes peut être réduite, entraînant ainsi une baisse du rendement des systèmes d'épuration. [18]

I.5.2.4. La turbidité

La turbidité est inversement proportionnelle à la transparence de l'eau. Elle peut être mesurée de deux manières :

- ✚ Visuellement, en déterminant la profondeur à laquelle un objet (comme un disque de Secchi ou un fil de platine) cesse d'être visible ; la turbidité est alors exprimée en mètres.
- ✚ Électroniquement, par néphélométrie, en comparant l'échantillon avec une gamme de solutions de référence (silice, mastic, formazine). Elle est alors exprimée en mg/L de substance de référence ou en unités normalisées : NTU (Nephelometric Turbidity Unit), JTU (Jackson Turbidity Unit), ou FTU (Formazine Turbidity Unit). [25]

I.5.2.5. Matières en suspension (MES)

Les matières en suspension regroupent l'ensemble des substances minérales ou organiques non dissoutes dans l'eau. Leur concentration varie selon les saisons et le régime d'écoulement des eaux. Ces particules altèrent la transparence de l'eau, réduisent la pénétration de la lumière et, par conséquent, limitent la photosynthèse. Elles peuvent également entraver la respiration des poissons. En outre, les MES peuvent adsorber et transporter d'importantes quantités de substances toxiques telles que les métaux lourds, les pesticides, les huiles minérales ou encore les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). La concentration en matières en suspension est exprimée en mg/L. [26]

I.5.3. Paramètres chimiques

I.5.3.1. La demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO représente la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de l'ensemble des matières présentes dans l'eau, qu'elles soient biodégradables ou non. Pour la mesurer, l'échantillon est chauffé pendant deux heures en présence d'un oxydant puissant : le dichromate de potassium. Les composés organiques oxydables réduisent l'ion dichromate (Cr^{6+}) en ion chrome (Cr^{3+}). La réaction est facilitée par l'ajout d'un sel d'argent (catalyseur) et d'un sel de mercure (complexant les ions interférents). [27]

I.5.3.2. Demande biochimique en oxygène (DBO)

La DBO fait partie des paramètres globaux permettant de caractériser la pollution des eaux usées et des eaux de surface. [28]

La DBO₅, mesurée sur 5 jours, indique la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation biologique des matières organiques présentes dans les eaux usées. [29]

Elle est définie comme la quantité d'oxygène consommée par les micro-organismes (principalement des bactéries), à 20 °C, dans l'obscurité, pendant une incubation de cinq jours d'un échantillon préalablementensemencé. Ce temps permet l'oxydation biologique d'une partie significative de la matière organique carbonée. [30]

I.5.3.3. Le carbone organique total (COT)

Le carbone organique total (COT) regroupe l'ensemble des composés organiques présents dans l'eau, sous différentes formes et à divers états d'oxydation. Certains de ces composés peuvent être oxydés par des procédés chimiques ou biologiques. Les fractions oxydables sont généralement caractérisées à l'aide des mesures de DCO et de DBO. [31]

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons examiné les principales caractéristiques des eaux usées ainsi que leurs différentes sources. Ces eaux présentent des propriétés physiques, chimiques et biologiques variées, qui influencent le choix et l'efficacité des traitements. Parmi les différentes méthodes de purification, l'adsorption s'avère être l'une des plus utilisées en raison de sa capacité à éliminer efficacement de nombreux polluants.

Références :

- [1] Larab Salim." La réutilisation des eaux usées traitées en agriculture à partir de la station d'épuration (Ain Bouchakif) de la wilaya de Tiaret". Mémoire de Master. Hydraulique. Université Mohamed khider – Biskra. (2019).
- [2] Ramade, F. (2000). Dictionnaire encyclopédique des populations : les polluants : de l'environnement à l'homme. Ediscience international, Paris, France, 689 p
- [3] Franck, R. (2002). Analyse des eaux, Aspects réglementaires et techniques. Edition CRDP Aquitaine décembre, Bordeaux, France, pp. 165-239.
- [4] Boumalek Walid "Etudes des possibilités de valorisation agricole des sous-produits d'épuration et l'amélioration de la gestion des processus épuratoires d'une station d'épuration " Thèse de Doctorat (LMD) En Hydraulique. Ecole Nationale Polytechnique (2020).
- [5] Habila S. (2008). Etude De L'impact Du Barrage Beni Haroun Sur L'environnement : Effets Eco- Toxicologique. Mémoire De Magister. Université De Jijel., 176 P.
- [6] Faurie C, Ferra C, Médori P, Dévaux J, Hemptinne J.L.,(2002). Ecologie approche scientifique et pratique. 5^{ème} éd.Éditions TEC & DOC .Paris.405p
- [7] Metahri MS.,(2012). Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la STEP de la ville de Tizi-Ouzou. Th. Doc. Univ. de Mouloud Mammari de Tizi-Ouzou.
- [8] Labbaci Haytem et Boumenkar Tarek "Analyse des anomalies et redimensionnement de la STEP de la Wilaya de SKIKDA" mémoire de fin d'études master en hydraulique urbaine. Université Badji Mokhtar Annaba (2019).
- [9] H. Roques Fondements théoriques du traitement biologique des eaux. Volume I. Technique et Documentation, Paris, (1979).
- [10] Baumont S, Camard J-P, Lefranc A, Franconi A. (2005)-Réutilisation des eaux usées épurées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Institut d'aménagement et d'urbanisme de la région Ile-de-France.
- [11] Khelif, Safia. Impact de l'irrigation avec les eaux usées sur la qualité des sols agricoles et des eaux souterraines de la région de Fesdis. Région Nord de Batna. Thèse de Doctorat en Sciences Agronomiques, Université Batna 1, Algérie, (2018).
- [12] Hamoda M.F. (2004). Water strategies and potential of water reuse in the south Mediterranean countries. Desalination, 165, 31-41.
- [13] Belaid N. (2010). Evaluation des impacts de l'irrigation par les eaux usées traitées sur les plantes et les sols du périmètre irrigué d'El Hajeb-Sfax: salinisation, accumulation et phytoabsorption des éléments métalliques, thèse de doctorat, Université de Limoges, 236p.
- [14] Gacem, Y. (s.d.)." Épuration des eaux usées [Polycopié de cours, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Faculté d'Architecture et de Génie Civil, Département d'Hydraulique, Master 2 – Option Hydraulique Urbaine].
- [15] J. Rodier et coll., L'analyse de l'eau (eaux naturelles- eaux résiduaires- eau de mer), 8^{ème} édition, Dunod,(2005), Paris.
- [16] I. Benlehzil, K. Boussaa, N. Zaroud, Cycle d'azote et ses effets polluants dans les eaux du barrage Hammam-Grouz, Université Mentouri Constantine, Algérie, (1995.)
- [17] Ladjel ,(2006).Exploitation d'une station d'épuration à boue activée niveau 02. Centre de formation au métier de l'assainissement. CFMA-Boumerdes. 80 p.
- [18] Rejsek F., (2002), Analyse des eaux aspects réglementaires et techniques, Éd. CRDP, Aquitaine, France.

- [19] Olivier T., (1995), Métrologie des eaux résiduaires. TEC et DOC, Paris. p : 7- 57.
- [20] Berland, J.M, Boutin, Molle Pand COOPER « les procédés extensifs d'épuration des eaux usées » publié par Office des Publications des Communautés Européennes (2008), Luxembourg.
- [21] Rodier J., Legube B., Merlet N et coll.,(2009). L'Analyse de l'eau. 9ème édition. Edition DUNOD, Paris
- [22] Chen, X., Chen, G., & Yue, P. L. (2000). Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, 19, 65–76.
- [23] Attour, A., Touati, M., Tlili, M., Ben Amor, M., Lopicque, F., & Leclerc, J.-P. (2014). Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. Separation and Purification Technology, 123, 124–129.
- [24] Taradat M H, (1992), Chimie des eaux. Première, le griffon d'argile, canada.537p.
- [25] Gaujous D, (1995). La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire. Edition Technique et Documentation Lavoisier, 220p.
- [26] Tessier, L. (2003). Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine: identification de signatures naturelles et anthropiques. Ecole des Ponts ParisTech. France
- [27] Abbas, K., & Batallah, K. (2018). Suivi et simulation des performances épuratoires de la STEP de Skikda (Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar - Annaba, Faculté des Sciences de l'Ingénierat, Département d'Hydraulique)
- [28] Dinh L.,(2013). Relations entre la pollution urbaine et le contexte socio-culturel du bassin de collecte. Thèse de doctorat Génie des Procédés et des Produits, l'Université de Lorraine, 182p.
- [29] Xanthoulis D.,(1993). Valorisation agronomique des eaux usées des industries agroalimentaires. Tribune de l'eau n° :563/3. Ed. CEBEDOC, 27-32 p.
- [30] Berne F, Cordonnier J. (1991). Traitement des eaux : Epuration des eaux résiduaires de raffinage. Conditionnement des eaux réfrigération. Editions Technip, Paris, 306p.
- [31] Rodier, J., Bazin, C., Broutin, J.P., Chambon, P., Champsaur, H. & Rodi, L. (1996). L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. Dunod, 8ème éd, Paris, France, 1384 p.

II.1. Introduction

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, Quelques années plus tard, la première mise en application industrielle a été réalisée dans une raffinerie de canne à sucre pour la fabrication des sirops. En 1860, sur un recours au charbon de bois pour supprimer le goût et les senteurs de l'eau. C'est au début du XXe siècle que les techniques d'adsorption voient le jour, grâce aux avancées dans le domaine scientifique. Au cours de la Première Guerre mondiale, l'efficacité du charbon actif en matière de purification a été démontrée dans diverses applications. [1]

II.2. Adsorption

L'objectif principal des industriels consiste à identifier un procédé de traitement qui soit à la fois techniquement et économiquement approprié pour l'élimination d'une vaste gamme de composés toxiques présents dans notre environnement. On a eu recours à diverses techniques l'ultrafiltration, la séparation par membranes, la coagulation-floculation, entre autres. L'adsorption est l'une des méthodes les plus courantes et efficaces pour le traitement des effluents aqueux. [2]

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le processus inverse où les molécules se libèrent s'appelle la désorption. [3]

II.3. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une variation de concentration à l'interface entre deux phases non miscibles. Il ne faut pas la confondre avec l'absorption, qui désigne un processus de volume, alors que l'adsorption est un phénomène de surface. On peut identifier cinq catégories d'interfaces en fonction de la nature des deux phases en présence : (gaz/liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide) et (solide/solide). Pour chacun de ces types d'interfaces, on peut faire la distinction entre les phases à l'état pur et celles qui forment des mélanges. La présente étude porte spécifiquement sur les phénomènes d'adsorption liés aux interfaces liquide/solide, c'est-à-dire sur l'adsorption de liquides, qu'ils soient purs ou mélangés, par des solides souvent considérés comme des phases pures [4].

II.3.1. Types d'adsorption

Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

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

II.3.1.1. Adsorption physique (Physisorption)

Lorsque l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est de nature électrostatique, on parle de la Physisorption. L'adsorption physique ou la physisorption est un phénomène courant dû aux Forces de van der Waals qui se produit chaque fois qu'un gaz (adsorbat) entre en contact avec la surface d'un solide (adsorbant) (pour les monocouches ou les couche macromolécules) et forment des liaisons faibles entre elles (liaisons hydrogène) et similaires à la liquéfaction. [5]

La physisorption est un processus qui se produit dans les systèmes gaz-solide ou gaz-liquide lorsque les conditions de température et de pression sont appropriées. De plus, ce processus physique se caractérise par sa rapidité et sa réversibilité. [6]

II.3.1.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

L'adsorption chimique se produit lorsque des liaisons chimiques, souvent de type covalent ou ionique comme dans les échanges d'ions (impliquant des couples de charges opposées), se forment. Dans ce cas, la fixation peut être irréversible et entraîner des modifications chimiques de l'espèce adsorbée. [7]

Afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans les processus d'adsorption, il est essentiel de distinguer les deux principaux types d'interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant : l'adsorption physique et chimique. Ces deux phénomènes diffèrent par la nature des liaisons mises en jeu, leur réversibilité, leur intensité énergétique, ainsi que par leur comportement en fonction de la température et de la structure des surfaces impliquées. La **Figure II.1** ci-dessous illustre ces différences fondamentales, suivie d'un **Tableau II.1** comparatif mettant en évidence les principales caractéristiques de chaque type.

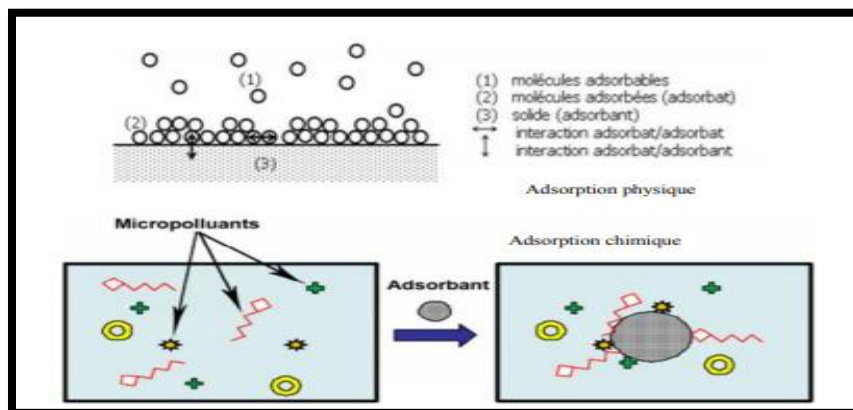


Figure II.1. Adsorption physique et chimique. [8,9]

Tableau II.1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [10]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals.	Liaison chimique.
Température du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat.	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat.
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée.	Destruction de l'individualité des molécules.
Désorption	Facile.	Très lente.
Cinétique	Rapide, indépendante de la température.	Très lente.
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole.	Supérieur à 10 kcal/mole.
Energie mise en jeu	Faible.	Élevée.
Type de formation	Formation en multicouches.	Formation en monocouche.

II.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption (formes non linéaires)

La cinétique d'adsorption décrit le taux d'absorption des solutés en fonction du temps de contact d'adsorption, l'une des propriétés clés définissant l'efficacité d'adsorption. La cinétique d'adsorption fournit des informations importantes pour la conception des systèmes d'adsorption [11]. Des modèles de pseudo-premier ordre [12], de pseudo-second ordre [13], d'Elovich [14] et de diffusion intraparticulaire [15], ont été utilisés pour étudier le mécanisme d'absorption. Ses modèles sont formulés dans le **Tableau II.2**.

Tableau II.2. Les modèles appliqués de la cinétique d'adsorption.

<i>Modèles</i>	<i>Équations</i>	<i>Les paramètres</i>
<i>Pseudo première ordre</i>	$Q_t = q_e(1 - e^{-Kt})$	K : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-première ordre (min^{-1}). q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g). Q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).
<i>Pseudo second ordre</i>	$Q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t}$	K₂ : constante cinétique du pseudo seconde- ordre (g/mg.min).
<i>Elovich</i>	$Q_t = \frac{\ln(1 + \alpha * \beta * t)}{\beta}$	α : est le taux de sorption initial (m/g.min). β : est la constante de désorption (g/mg), liée dans l'étendue de la couverture de surface et énergie d'activation pour la chimisorption.
<i>Diffusion intra-particulaire</i>	$Q_t = K_p t^{1/2} + c$	K_p : la constante de vitesse intra-particulaire en ($\text{mg/g.min}^{1/2}$). Q_t : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

II.5. Mécanisme de l'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 le centre de l'adsorbant telle que : C-à-d ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes. [16]

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. [17]

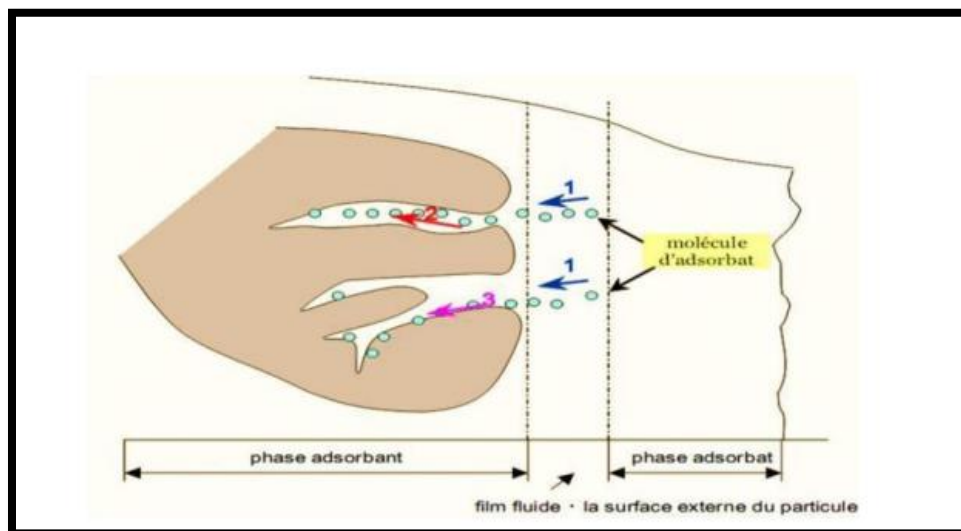


Figure II.2. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain :

1 – diffusion externe; 2 – diffusion interne (dans les pores); 3 – diffusion de surface. [18]

II.6. Paramètres de l'adsorption

L'adsorption est un processus de partage de la substance chimique (appelée adsorbat) entre la solution aqueuse (solvant) et le solide. Les trois paramètres de l'adsorption sont l'adsorbant, l'adsorbat et la solution : c'est un système ternaire à trois composants où chacun possède ses caractéristiques propres. Dans les phénomènes d'adsorption, il faut donc tenir compte des différentes interactions pouvant exister dans le système ternaire décrit dans la **Figure II.3**.

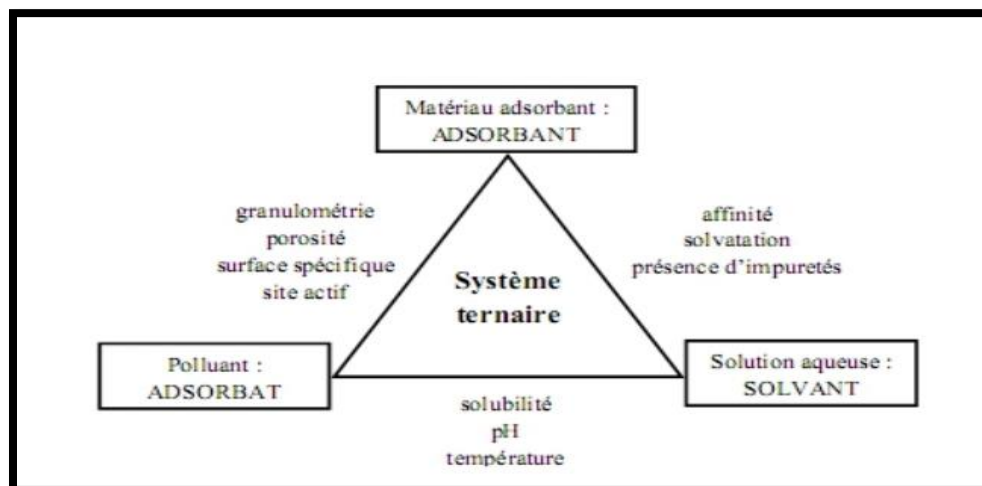


Figure II.3. Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant. [19]

II.7. L'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption à l'équilibre sont une des données prometteuses pour comprendre les mécanismes d'adsorption. Les isothermes les plus couramment utilisées pour les systèmes solide/liquide sont les isothermes de Langmuir et Freundlich [20]. L'équation de Langmuir a été choisie pour estimer la capacité maximale d'adsorption correspondant à une couverture monocouche complète de la surface de l'adsorbant. Le modèle de Freundlich a été choisi pour estimer la force d'adsorption du sorbate sur la surface de l'adsorbant. Par conséquent, afin de mieux comprendre les propriétés de l'équilibre adsorbat-adsorbant et de bien concevoir et dimensionner le processus d'adsorption, il est nécessaire de déterminer la capacité de l'adsorbant à adsorber sur les différents composants du mélange. La capacité d'adsorption est donnée par la relation [21] :

$$Q = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) \cdot V \quad \text{(II-1)}$$

Sachant que :

- Q: Capacité d'adsorption du support (mg/g).
- C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/L) à l'instant $t = 0$.
- C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant t du processus d'adsorption.
- V: Volume de la solution (L).
- m: Masse du support (g).

II.8. Les adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées. [22]

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs qui sont relatifs aux propriétés physico-chimiques de l'adsorbant (charbon), et ainsi que de l'adsorbat, et des conditions extérieures.

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le **Tableau II.3** :

Tableau II.3. Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [23].

<i>Adsorbants</i>	<i>Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)</i>	<i>Taille des pores (nm)</i>	<i>Porosité interne (nm)</i>
<i>Charbon actif</i>	400 – 2000	1,0 – 4,0	0,4 – 0,8
<i>Zéolithes</i>	500 – 800	0,3 – 0,8	0,3 – 0,4
<i>Gels de silice</i>	600 – 800	2,0 – 5,0	0,4 – 0,5
<i>Alumines activées</i>	200 – 400	1,0 – 6,0	0,3 – 0,6

II.9. Critères de choix d'un adsorbant

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent posséder les qualités suivantes :

- ✚ Haute capacité d'adsorption.
- ✚ Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration.
- ✚ Sélectivité élevée.
- ✚ Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau.
- ✚ Prix peu élevé. [24]

II.10. Fabrication du charbon actif

Les procédés industriels de production de charbon actif (CA) comportent généralement deux (02) étapes : la carbonisation et l'activation.

II.10.1. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique (pyrolyse) des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800 °C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène) La microstructure de base se développe vers 500 °C, mais les pores ainsi formés contiennent divers produits de décomposition. Elle est généralement effectuée à une vitesse

suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une grande capacité d'adsorption, car elle donne des produits ayant une structure poreuse rudimentaire ne leur permettant pas d'être utilisés comme adsorbants sans une activation supplémentaire. [25]

II.10.2. Activation

L'activation permet de développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique. [25]

II.10.2.1. L'activation physique

Permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800 °C et 1000 °C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz. Les propriétés adsorbantes finales du charbon actif (CA) dépendent du gaz oxydant, de sa concentration, de la température, de sa durée d'activation, de la quantité et de la nature des phases minérales présentes dans le charbon actif (CA), mais aussi de la nature des additifs inorganiques ajoutés durant l'activation. En effet, au cours de l'activation les atomes de carbone à valence non saturée créés en bordure des feuillets pendant la carbonisation réagissent avec des hétéroatomes tels que l'oxygène, hydrogène, l'azote et le soufre pour former différents groupements fonctionnels de surface. [25]

II.10.2.2. L'activation chimique

Est un autre procédé d'obtention du charbon actif. Elle consiste à imprégner le matériau de départ dans une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, soude...). Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400 °C et 800 °C sous une atmosphère inerte ; ces températures sont inférieures puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur. [26]

II.11. Caractérisation du charbon actif

II.11.1. Caractérisation chimique

II.11.1.1. pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

L'un des paramètres essentiels pour les adsorbants et les phénomènes d'adsorption est le pH du point de charge nulle ou zéro (pH_{pzc}), en particulier lorsque des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes réactionnels, comme c'est le cas avec les charbons actifs. La neutralité électrique de la surface de l'adsorbant est indiquée par le pH du point de charge zéro ou nulle (pH_{pzc}), qui correspond à la valeur de pH où la charge nette de la surface du charbon actif est nulle. La méthode employée est basée sur les recherches de Lopez-Ramon et al. Cela permet d'identifier si un charbon actif est plutôt acide ou basique et de calculer sa charge de surface nette en fonction du pH de la solution. [27]

Cette méthode consiste à placer 50 cm³ de solution de NaCl 0,01 M en flacons fermés, suivie de l'ajustement du pH de chaque solution (l'intervalle de pH varie de 2 à 12) en ajoutant une solution de NaOH (0,1 M) ou HCl (0,1 M) selon le cas. Ensuite, 0,15 g d'échantillon de charbon actif à caractériser sont ajoutés à chaque flacon. Les suspensions doivent être agitées et maintenues à température ambiante pendant 48 heures, et une nouvelle mesure du pH (pH_{final}) est effectuée. Le pH_{pzc} (pH ou point charge nulle) est déterminé par le point où la courbe pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ intercepte la ligne droite de $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$. [28]

II.11.1.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique utilisée pour identifier les principaux groupes fonctionnels présents à la surface ainsi que la structure chimique du charbon actif. Ce procédé repose sur des mouvements vibratoires qui déplacent les atomes et les groupes fonctionnels au sein du matériau. Lorsque l'un de ces éléments est soumis à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence concorde avec l'une de ses propres vibrations, un phénomène de résonance se produit, entraînant l'absorption d'une partie de l'énergie du faisceau incident. Cette interaction conduit à une absorption énergétique. En présence d'un rayonnement infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent de manière spécifique, que ce soit sous forme de vibrations d'élongation ou de déformation.

Cependant, cette méthode comporte plusieurs inconvénients :

- ✚ Le charbon est une matière noire qui capte l'énergie.
- ✚ L'intégralité du spectre visible possède une bande d'absorption totale se prolongeant jusqu'au spectre infrarouge.
- ✚ À cause du recouvrement des bandes d'absorption et de la faible intensité du signal causée par les propriétés d'un corps noir du charbon, l'analyse spectrale reste complexe. [29]

II.11.2. Caractérisations texturales

II.11.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites. On analyse les échantillons par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg. [30]

II.11.2.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique d'analyse dans laquelle la masse d'une substance est contrôlée en fonction de la température ou du temps lorsque l'échantillon est soumis à un programme de température ou de temps dans une atmosphère contrôlée. [31]

II.11.2.3. L'indice d'iode

Le nombre d'iode est un paramètre largement utilisé pour les essais de carbone activé pour sa simplicité et une évaluation rapide de la qualité du carbone activé. Il donne une estimation de sa surface et de sa porosité [32.33]. Les adsorbants ont été caractérisés en mesurant leur indice d'iode (mg.g^{-1}) à l'aide d'une solution standard d'iode. L'indice d'iode, représentant le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N. [34]

II.11.2.4. Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [35]. Ce dernier donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants microporeux et mésoporeux. La surface occupée par une molécule de bleu de méthylène est de 130\AA^2 . [36]

II.11.2.5. Indice de Boehm

Le charbon actif contient d'autres éléments en plus de l'atome du carbone, que l'on appelle les hétéroatomes. Ces hétéroatomes sont à l'origine de groupes fonctionnels tels que acides carboxyliques, cétones, amines ... etc. Ces groupes fonctionnels influencent la chimie de surface du charbon actif et son affinité pour les molécules en solution et les solvants.

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par l'utilisation de la méthode de Boehm (Indice de Boehm). [37]

Boehm a proposé une analyse quantitative des fonctions de surface, appelée titrage de Boehm [38,39], Cette méthode est utilisée pour déterminer les fonctions oxygénées de surface et leurs quantités selon leur caractère acide avec des bases, en utilisant une gamme élargie de valeurs de pKa de l'acide conjugué : Cela signifie qu'une base avec une valeur de pKa donnée pour l'acide conjugué neutralisera seulement les fonctions de surface ayant des valeurs de pKa inférieures à celle de la base. [40]

Carbonate de sodium (Na_2CO_3 , pKa = 10,25) et de bicarbonate de sodium (NaHCO_3 , pKa = 6,37), d'hydroxyde de sodium (NaOH , pKa = 15,74) ou d'éthoxyde de sodium (NaOC_2H_5 , pKa = 20,58) sont utilisées comme de bases pour neutraliser les fonctions acides en surface.

La présence de groupes basiques à la surface des matériaux carbonés a également été étudiée titrage avec des acides [41]. Des études précoces ont été réalisées sur la caractérisation des groupes basiques en utilisant des acides de force croissante $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{HClO}_4$ et sont généralement déterminés par titration avec l'acide chlorhydrique (HCl) après filtration. Les filtrats sont titrés par une solution de HCl à 0,1 N pour doser les bases résiduelles et avec une solution de NaOH à 0,1 N pour doser l'acide restant.

Le titrage de Boehm est supposé que Le NaHCO_3 ne gère que les fonctions carboxyliques, tandis que le Na_2CO_3 gère les fonctions carboxyliques et lactones, le NaOH gère les fonctions carboxyliques, lactones et phénoliques, et le NaOC_2H_5 gère les fonctions carboxyliques, lactones, phénoliques et carbonyles [42]. La quantité de chaque fonction estimée à partir des différences appropriées. L'acide chlorhydrique est utilisé pour déterminer la quantité des groupements basiques. La méthode de Boehm présente toutefois certains inconvénients :

- ✚ Les cinétiques des réactions sont lentes, en particulier pour les matériaux microporeux.
- ✚ La proximité de groupes fonctionnels voisins peut modifier leurs propriétés en raison de phénomènes de chélation.
- ✚ La structure propre du charbon actif, notamment aux bords des feuillets de graphène, peut altérer les propriétés des groupements fonctionnels par effet de résonance. [43]

II.11. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les principes fondamentaux de l'adsorption, en mettant en lumière ses mécanismes, ses types (physique et chimique), ainsi que les principaux modèles cinétiques et isothermes associés. Une attention particulière a été accordée aux caractéristiques des adsorbants, notamment le charbon actif, dont la structure poreuse et les propriétés de surface jouent un rôle déterminant dans l'efficacité du processus. Enfin, les méthodes de fabrication, de caractérisation et les critères de choix des adsorbants ont été exposés, soulignant l'importance de ces matériaux dans le traitement des effluents aqueux.

Références :

- [1] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [2] K. Bellir, « Caractérisation et étude de la rétention des polluants organiques et inorganiques par des argiles locales : application dans l'imperméabilisation des C.E.T. », Thèse de Docteur, Université De Constantine 3,2013.
- [3] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [4] L. Naidja, Elimination du colorants orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption : université de mentouri-constantine, 2010.
- [5] Thommes, M., Cychosz, K. A. 2014. "Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges." *Adsorption* 20: 233-250.
- [6] Moulay, R. B. 2004. "Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois." thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I.
- [7] Ramade F (2000). Dictionnaire encyclopédique des pollutions", Editions Ediscience International, Paris, pp110.
- [8] K. Bekakra, K.Boutayb, «Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo par l'adsorption sur charbon actif », Mémoire de Master, Université Echahid Hamma Lakhdar.El Oued, 2017.
- [9] L. Manal, « Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation », Thèse de Docteur, Université Mohamed Khider - Biskra, 2015.
- [10] Ramade F (2000). Dictionnaire encyclopédique des pollutions", Editions Ediscience International, Paris, pp110.
- [11] Manugapati, V. S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K. M., Kim, D. 2018. "Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148: 601-607.
- [12] Lagergren, S. 1898. "About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kongl. Vetensk. Acad. Handl." 24: 1-39.
- [13] Ho, Y. S., Mckay, G. 1999. "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process Biochemistry* 34: 451-465.
- [14] Wu, F. C., Tseng, R. L., Juang, R. S. 2009. "Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems." *Chemical Engineering Journal* 150: 366-373.
- [15] Weber, W. J., Morris, J. C. 1963. "Kinetics of adsorption on carbon, from solution." *the Sanitary Engineering Division* 89: 31-60.
- [16] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012.

- [17] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2013.
- [18] C.M. Creanga, procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Université de Toulouse, France. Thèse de Doctorat, 2007.
- [19] P. Diard, « Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration : mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant », 1996
- [20] Sun, L. M., Meunier, F. 2003. Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de L'ingénieur, 2, 1-20.
- [21] Masel, R. I. 1996. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, New York: Wiley Interscience, 818p.
- [22] Ikhlass M.T. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est Créteil ICMPE, 22/12/2012.
- [23] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007).
- [24] Benarima A., Kouadri M R. (2017), Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs, Mémoire de master académique en, Université KasdiMerbah Ouargla, Algérie
- [25] C. Ayral, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Université de Toulouse. Thèse pour obtenir le grade de doctorat, p8 et 9, avril 2009.
- [26] C. Manole Creanga (2007). Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse ; procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). pA.
- [27] Ariche, N., Zazoua, D., & Bouremmad, F. E. (2016). Valorisation de deux matériaux pour l'adsorption et la catalyse (Doctoral dissertation, Université de Jijel.
- [28] Tchakala, I., et al, 2019, Élimination des ions Fe(II) en solution aqueuse par adsorption sur la poudre d'écorces d'eucalyptus, Algerian Journal of Separation and Purification.
- [29] Zawadzki, J. "Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons." Chemistry and physics of carbon 21 (1989): 147-380.
- [30] M.J. Binette, Nouveaux matériaux nanocomposites dérivées des polysilicates Lamellaires; Thèse de doctorat, Université d'Ottawa, (1999).
- [31] J.S. Grighton, D.A. Holmes, « Thermal analysis » volume 3, Birke hauser, 1972, p : 411.
- [32] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou, Bioresource Technology Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, vol. 99, pp. 8441–8444, 2008.
- [33] Y. R. Lin , H. Teng, Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration, Microporous Mesoporous Mater., vol. 54, no. 1–2, pp. 167– 174, Jul. 2002.
- [34] G. McKay, Use of adsorbent for the removal of pollutions from wastewaters, Second edi. Londo,CRC Press.Inc, 1996.
- [35] Ecologix Environmental Systems LLC 120 Ansley way Roswell GA 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.

- [36] Meenakshi Goyal, Sukhmehar Singh and Roop C. Bansal. D, Equilibrium and dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons journal of Carbon Science. Vol. 5(2004), pp. 170-179.
- [37] Michele Clements. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenieriae. Faculty of engineering, Rand Afrikaans University.F (2002).
- [38] H. P. Boehm, Chemical Identification of Surface Groups, *Adv. Catal.*, vol. 16, no. C, pp. 179–274, 1966.
- [39] H.-P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, Surface Oxides of Carbon, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 3, no. 10, pp. 669–677, 1964.
- [40] L. Tsechansky, E. R. Graber, “Methodological limitations to determining acidic groups at biochar surfaces via the Boehm titration,” *Carbon N. Y.*, vol. 66, pp. 730–733, Jan. 2014.
- [41] M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche, L. Duclaux, Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 6, pp. 1203–1212, 2011.
- [42] L. A. Polania, E. Papirer, J.B. Donnet, G. Dagois, (1993). Modification et interaction des fonctions oxygénées en surface des charbons actifs. *Carbon*, vol. 31, no. 3, pp. 473- 479, 1993.
- [43] C. A. Leon y Leon, L.R. Radovic, Chemistry and physics of carbon, Editado por Thrower, PA Marcel Dekker, Nueva York, vol. 24, pp. 213-310, 1994.



DEUXIEME PARTIE :
Etude expérimentale

Dans cette section, nous abordons la préparation du charbon actif à partir de coquilles d'œufs, une biomasse abondante et peu coûteuse, en utilisant une méthode d'activation thermique. Cette approche repose sur le traitement préalable des coquilles thermiquement par une carbonisation à haute température. Nous présentons ensuite les résultats de l'analyse des eaux usées avant et après leur traitement par ce charbon actif.

III.1. Préparations de charbon actif

III.1.1. La matière première (la coquille d'œuf)

La coquille d'œuf, parfois qualifiée de « biocéramique composite naturelle », est un biomatériau remarquable doté d'une structure cristalline bien organisée. En plus de son rôle protecteur, elle présente des propriétés mécaniques étonnantes. Par exemple, une coquille d'œuf de poule, d'à peine 0,3 mm d'épaisseur, confère à l'œuf une résistance à la compression supérieure à 3 kg. Quant à la coquille d'un œuf d'autruche, épaisse de 3 mm, elle peut supporter une charge allant jusqu'à 70 kg. [1] Sur le plan de la composition, la coquille d'œuf est constituée à environ 95,1 % de matières minérales, principalement du carbonate de calcium sous forme de calcite cristallisée. Elle contient également 3,3 % de protéines, qui forment la matrice organique essentielle à sa formation, ainsi qu'environ 1,6 % d'eau. [2] Ces caractéristiques physico-chimiques en font un matériau d'intérêt croissant pour des applications environnementales et industrielles, notamment dans la fabrication de biomatériaux ou de charbons actifs d'origine naturelle.

III.1.2. Préparation de la matière première

Les coquilles d'œufs constituent une ressource naturelle abondante pouvant être valorisée dans la production de charbon actif par simple traitement thermique. Dans un premier temps, les coquilles sont soigneusement lavées à l'eau bouillante du robinet, puis rincées à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés, les matières solubles et les résidus organiques. Une fois nettoyées, elles sont laissées à sécher à température de 90 °C pour évacuer l'humidité superficielle. Ensuite, les coquilles entières ou en morceaux sont placées dans un four à une température de 700 °C pendant deux heures. Ce traitement thermique favorise la formation d'une structure poreuse, conférant aux

coquilles transformées des propriétés adsorbantes intéressantes. Le charbon actif obtenu peut être directement utilisé pour le traitement des eaux usées. **Figure.III.1.**



Figure.III.1. Les coquilles d'œufs après le séchage et broyage.

III.1.3. Rendement

Le rendement de la préparation du charbon actif correspond au pourcentage de matière obtenue après les étapes de thermoactivation, lavage et séchage, par rapport à la masse initiale des coquilles d'œufs sèches. Il se calcule selon la formule :

$$\text{Rendement (\%)} = (W_1 / W_0) \times 100$$

✚ W_0 : masse initiale du précurseur (coquilles d'œufs sèches).

✚ W_1 : masse du charbon actif après traitement.

Le terme burn-off désigne la perte de masse survenue durant la thermoactivation. Il est l'inverse du rendement et se calcule par :

$$\text{Burn-off (\%)} = 100 - \text{Rendement (\%)}$$

La perte de masse a été déterminée et les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau III.1** :

Tableau.III.1. Le rendement du charbon actif.

<i>Le charbon actif</i>	<i>CA</i>
<i>Le rendement de production de charbon actif (%)</i>	<i>80.44</i>
<i>La perte de masse (Burn-off) %</i>	<i>19.56</i>

III.2. Caractérisation du charbon actif

III.2.1. Caractérisation physico-chimique

III.2.1.1. Le pH du point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérivé du pH. [3]

Pour cette expérience, 50 mL d'eau distillée sont introduits dans plusieurs flacons en verre. Le pH initial de chaque flacon est ajusté à une valeur comprise entre 2 et 12 à l'aide d'une solution de NaOH ou de HCl à 0,1 M. Ensuite, ajouté 0,150 g de charbon actif à chaque flacon.

Les suspensions obtenues sont maintenues sous agitation constante, à température ambiante, pendant une durée de 72 heures. Après ce temps, le pH_{final} de chaque suspension est mesuré.

La **Figure III.2.** Présentent la variation du $\text{pH}_{\text{initial}}$ en fonction du pH_{final} pour l'échantillon de charbon actif. L'intersection de ce courbe avec la ligne d'égalité $\text{pH}_{\text{final}}=\text{pH}_{\text{initial}}$ permet de déterminer la valeur du point de charge nulle (pH_{pzc}) du charbon actif.

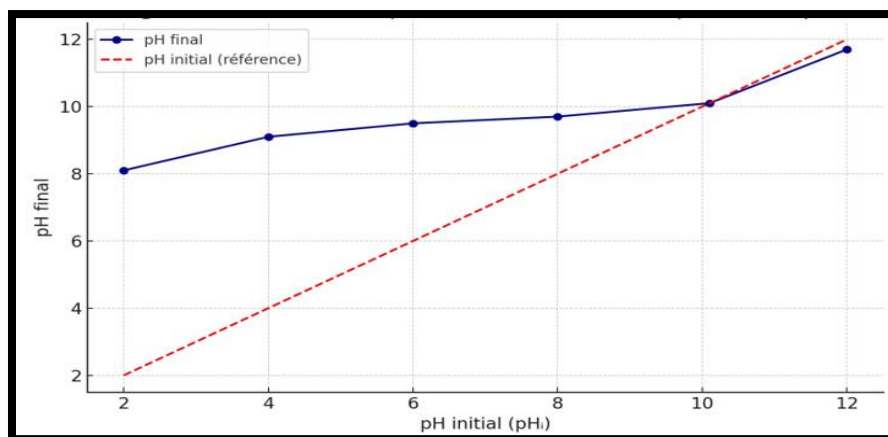


Figure.III.2. Variation du pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$.

La Valeur élevée du pH_{pzc} (10,2) indique que la surface du charbon actif est globalement basique. Cela signifie:

- À $pH < 10,2$, la surface est chargée positivement, ce qui favorise l'adsorption de polluants anioniques tels que les nitrates (NO_3^-), les colorants anioniques ou les ions Cl^- .
- À $pH > 10,2$, la surface devient chargée négativement, ce qui rend le matériau plus apte à adsorber des cations métalliques (ex. : Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}).
- Ainsi, la forte basicité de surface peut être attribuée à la présence dominante de groupes fonctionnels basiques (amines, pyridines, etc.), ce qui confirme la polyvalence chimique du charbon actif étudié.

Cette caractéristique est particulièrement avantageuse dans le traitement des eaux chargées en polluants organiques ou ioniques.

III.2.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) du charbon actif (**Figure III.3.**) révèle la présence de pics nets et bien définis entre $2\theta = 28^\circ$ et 49° , témoignant d'une structure majoritairement cristallisée. Ces réflexions sont caractéristiques de la présence de carbone graphitisé, ainsi que de phases minérales cristallines telles que le carbonate de calcium ($CaCO_3$), le tri-carbonate de calcium-fer-magnésium ($((Ca, Fe, Mg)(CO_3)_3)$), le di-carbonate de calcium-magnésium ($((Ca, Mg)(CO_3)_2)$), et des traces de quartz (SiO_2).

La cristallinité observée dans l'échantillon peut être attribuée à deux facteurs principaux :

- ✚ La nature minérale de la matière première (coquilles d'œufs), riche en carbonates de calcium et en éléments métalliques (Ca, Mg, Fe), naturellement présents sous forme cristalline.
- ✚ Le traitement thermique appliqué lors de la carbonisation et/ou de l'activation, qui favorise l'organisation structurée des feuillets de carbone et la stabilisation des phases minérales.

Ces résultats confirment que le charbon actif obtenu combine une structure carbonée ordonnée et une teneur non négligeable en composés inorganiques cristallisés, ce qui peut influencer ses propriétés d'adsorption, de stabilité thermique et de réactivité chimique.

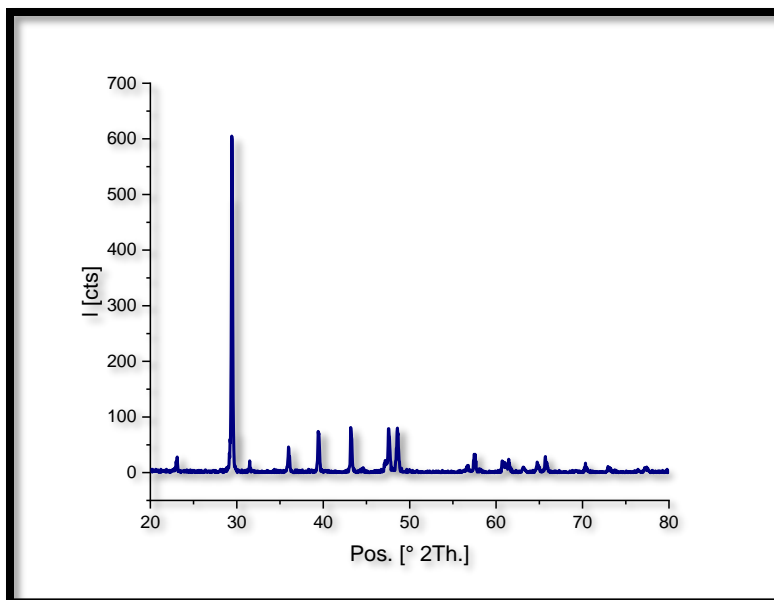


Figure.III.3. Schéma de diffraction des rayons X (DRX).

III.2.1.3. Thermogravimétrie (ATG)

Afin d'étudier la perte de masse, un échantillon unique de charbon actif à base de coquille d'œuf a été caractérisé par analyse thermogravimétrique (ATG). Ce dernier a été effectuée à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique TA-60WS (Shimadzu Corp, Kyoto, Japon), avec une vitesse de chauffage de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, sous un flux d'azote de $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, sur une plage de température allant de 30 à 700 °C.

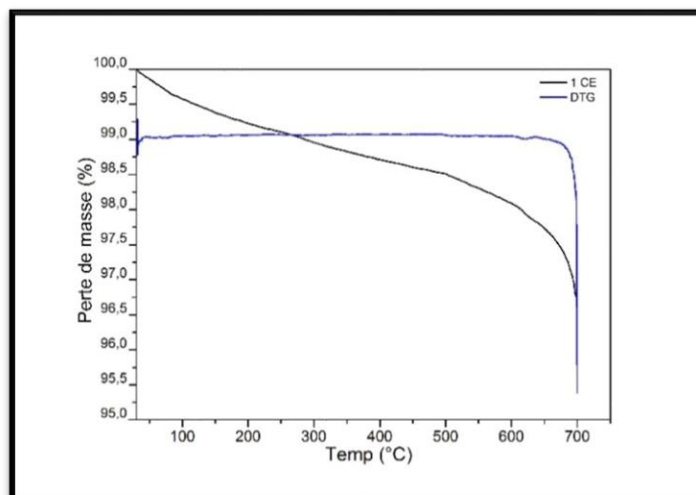


Figure.III.4. La perte de masse (%) en fonction de la température ($T\text{ °C}$) obtenues par ATG pour le charbon actif.

Le graphique montre deux courbes :

- Courbe noire (ATG) : perte de masse (%) en fonction de la température.
- Courbe bleue (DTG) : vitesse de perte de masse (dérivée de la courbe ATG).

Phase 1 : 30–150 °C, on observe une très légère perte de masse, due à l'élimination de l'eau physiquement adsorbée et des composés volatils superficiels, ceci indique un matériau sec et bien préparé.

Phase 2 : 150–600 °C, on observe une pente faible et régulière sur la courbe ATG. Due à une décomposition progressive de matières organiques résiduelles (protéines, membranes) ou carbonisation partielle de la matière végétale.

Phase 3 : 600–700 °C, on observe une chute brutale de la masse sur la courbe ATG + pic marqué sur la courbe DTG. Due à une décomposition de la matrice carbonée (dégradation finale du squelette carboné) ou transformation thermique du carbonate de calcium CaCO_3 en oxyde de calcium $\text{CaO} + \text{CO}_2$.

Donc l'analyse ATG de notre charbon actif, montre une bonne stabilité thermique jusqu'à 600 °C, avec des pertes de masse faibles. La décomposition principale intervient vers 700 °C, probablement liée à la décarbonatation du carbonate de calcium contenu dans les coquilles.

III.2.1.4. Études par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier

L'étude infrarouge a été réalisée à l'aide d'un spectromètre FTIR Cary 630 avec une plage de fréquences allant de 400 à 4500 cm^{-1} pour étudier les types de zones de surface.

Le spectre infrarouge (FTIR) présente plusieurs bandes caractéristiques témoignant de la présence de divers groupes fonctionnels à sa surface. Une large bande d'absorption centrée autour de 3430 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation O–H, suggérant la présence de groupes hydroxyles, tels que ceux des phénols, alcools, ou encore de l'eau adsorbée. La bande observée à environ 2920 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C–H aliphatiques, traduisant la présence résiduelle de chaînes méthylènes ou méthyles issues de la matière organique d'origine. Une bande marquée à 1630 cm^{-1} est associée aux vibrations de valence des liaisons C=O ou C=C,

caractéristiques soit de groupes carbonyles (acides carboxyliques, cétones) soit de structures aromatiques typiques du carbone graphitisé.

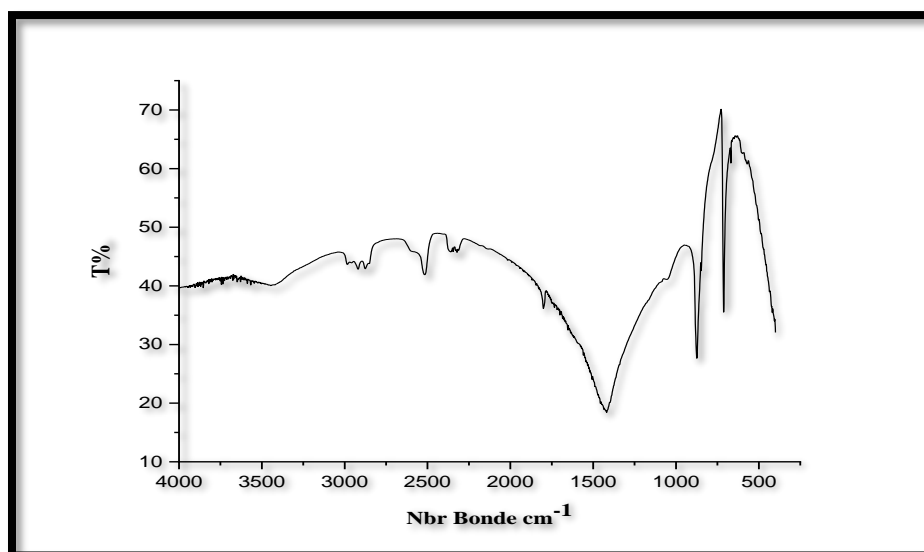


Figure.III.5. Spectre d'FTIR des charbons actifs préparés.

À 1384 cm^{-1} , la bande détectée pourrait être liée à une déformation du groupement CH_3 , mais elle peut également indiquer la présence de carbonates résiduels tels que CaCO_3 , ce qui est cohérent avec l'origine calcique du matériau (coquilles d'œufs). La bande située autour de $1100\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-O , suggérant la présence de groupes alcool, ester ou acide carboxylique. Enfin, la bande étroite repérée vers 875 cm^{-1} témoigne de la présence de groupes carbonates (CO_3^{2-}), en accord avec les minéraux naturellement présents dans la biomasse initiale. L'ensemble de ces résultats confirme que le charbon actif obtenu possède une surface riche en groupes fonctionnels oxygénés ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, C=O , C-O), jouant un rôle essentiel dans les interactions adsorbantes, et pouvant améliorer significativement ses performances dans le traitement des eaux usées.

III.2.2 Caractérisation texturale

III.2.2.1 Indice d'iode

III.2.2.1.1. Définition

L'indice d'iode, également appelé indice de Hubl, représente la masse d'iode (en grammes) fixée sur les doubles liaisons présentes dans 100 g de matière adsorbante. Il est généralement utilisé pour évaluer la microporosité d'un matériau adsorbant. [4]

III.2.2.1.2. Préparation des solutions

- **Solution d'iode à 0,1 N :**

Peser avec précision 1,66 g d'iodure de potassium (KI) et le dissoudre dans une petite quantité d'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 mL. Ajouter ensuite, progressivement, 1,26 g d'iode (I_2) solide en agitant doucement. Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. Boucher et agiter vigoureusement, puis laisser reposer 24 h pour assurer la dissolution complète et la stabilisation

- **Solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) à 0,1 N :**

Dissoudre 6,2 g de thiosulfate de sodium pentahydraté ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) dans un volume d'eau distillée, puis ajuster à 250 mL dans une fiole jaugée. Homogénéiser.

- **Solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 5 % (v/v) :**

Verser environ 50 mL d'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 mL, y ajouter 1,35 mL d'HCl concentré (37 %) avec précaution, puis compléter au trait avec de l'eau distillée.

III.2.2.1.3. Détermination de l'indice d'iode

Introduire 0,2 g de charbon actif dans un bécher propre. Ajouter 10 mL d'HCl à 5 %, porter à ébullition douce pendant 1 minute sous agitation, puis laisser refroidir. Ajouter ensuite 25 mL de la solution d'iode 0,1 N et agiter pendant 2 minutes. Filtrer le mélange sur papier filtre sec et éliminer les 15 premiers mL du filtrat. Prélever ensuite 15 mL du filtrat et titrer avec la solution de thiosulfate 0,1 N jusqu'à obtention d'une coloration jaune pâle. Ajouter 1 mL d'amidon, puis continuer le titrage jusqu'à décoloration complète.

Formule de calcul :

$$\text{Indice d'iode} \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 126,93}{m} \quad \text{(III-1)}$$

Ou :

V_1 : volume de thiosulfate de sodium pour le blanc (mL).

V_2 : volume pour l'échantillon (mL).

N : normalité du thiosulfate de sodium (mol/L).

m : masse de charbon actif (g).

III.2.2.2. Indice de bleu de méthylène (BM)

III.2.2.2.1. Définition

Le bleu de méthylène est un colorant cationique largement utilisé dans diverses applications. Il figure parmi les polluants fréquents des effluents colorés. [5]

III.2.2.2.2. Préparation de la solution

Dissoudre 0,12 g de bleu de méthylène dans une fiole jaugée de 100 mL, compléter avec de l'eau distillée et homogénéiser. La solution obtenue a une concentration de $1200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

III.2.2.2.3. Détermination de l'indice de bleu de méthylène

Introduire 0,1 g de charbon actif dans un bécher propre, ajouter 25 mL de solution de bleu de méthylène, puis agiter à 300 tr/min à 25°C pendant 24h, le pH est ajusté à 6. Après agitation, filtrer puis mesurer l'absorbance du filtrat par spectrophotométrie UV-Visible à 665 nm.

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = \left(\frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \right) \quad \text{(III-2)}$$

C_0 : concentration initiale du colorant (mg/L)

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

m : masse du charbon actif utilisé (g)

III.2.2.3. Résultats des capacités d'adsorption

Tableau.III.2. Capacité d'adsorption : indices d'iode et de bleu de méthylène.

<i>Indice d'adsorption</i>	<i>Valeur obtenue (mg/g)</i>
<i>Indice d'iode</i>	262,558
<i>Indice de bleu de méthylène</i>	732,684

L'indice d'iode indique une microporosité modérée, correspondant à une capacité de rétention correcte des molécules de faible taille. En revanche, la très bonne valeur de l'indice de bleu de méthylène confirme une mésoporosité bien développée, qui traduit une structure ouverte et accessible aux grosses molécules organiques. Cette caractéristique est cruciale pour l'adsorption de nombreux polluants organiques présents dans les eaux usées industrielles, comme les colorants, les tensioactifs ou les composés aromatiques.

III.2.2.4. Indice de Boehm

III.2.2.4.1. Définition

La méthode de Boehm permet de déterminer la nature et la quantité des groupes fonctionnels acido-basiques présents à la surface d'un charbon actif. [6] Les groupes oxygénés acides (carboxyles, lactones, phénols) se caractérisent par des valeurs de pKa différentes, et peuvent être quantifiés par titrage avec des solutions basiques de forces croissantes. Une base ne peut neutraliser que les acides dont le pKa est supérieur ou égal à celui de la base utilisée. [7]

III.2.2.4.2. Préparation des solutions

- **Solution de soude (NaOH) à 0,1 N**

Peser avec précision 1 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) solide à l'aide d'une balance analytique, puis le transférer dans une fiole jaugée de 250 mL. Ajouter une petite quantité d'eau distillée afin de dissoudre complètement le soluté, en agitant doucement. Une fois la dissolution achevée, compléter le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Boucher la fiole et homogénéiser par agitation.

- **Solution d'acide chlorhydrique à 0,1 N**

Introduire une quantité modérée d'eau distillée dans une fiole jaugée de 250 mL (environ la moitié du volume). À l'aide d'une pipette graduée, ajouter avec précaution 2,039 mL d'acide chlorhydrique concentré (HCl à 37 %, densité $\approx 1,19$ g/mL). Mélanger doucement, puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Boucher la fiole et agiter pour homogénéiser. Toutes les manipulations doivent être réalisées sous hotte, avec port de gants et lunettes de protection, en raison du caractère corrosif de l'acide concentré.

III.2.2.4.3. Détermination des groupes fonctionnels de surface (méthode de Boehm)

La méthode de Boehm a été appliquée afin d'identifier les groupes fonctionnels acides et basiques présents à la surface du charbon actif élaboré à partir de coquilles d'œufs. Après mise en contact avec une base forte (NaOH 0,1 N) ou un acide fort (HCl 0,1 N), les solutions ont été titrées par voie acido-basique. Les volumes analysés (22 mL pour la base, 20 mL pour l'acide) ont été extrapolés aux 50 mL initiaux afin d'obtenir les valeurs globales de réactivité. Les résultats sont regroupés dans le **Tableau.III.3** suivant :

Tableau.III.3. Résultat d'indices de Boehm.

<i>Groupes fonctionnels</i>	<i>Quantité (mmol/g)</i>
<i>Groupes acides</i>	6,67
<i>Groupes basiques</i>	6,00

Ces résultats montrent que la surface du charbon actif contient une proportion légèrement supérieure de groupes acides (carboxyles, lactones, phénols) par rapport aux groupes basiques (amines, pyridines, structures carbonées riches en électrons). Ce profil de surface équilibré est particulièrement avantageux pour l'adsorption d'une grande variété de contaminants : Les groupes acides interagissent favorablement avec les composés basiques et les ions métalliques par complexation ou échange ionique. Les groupes basiques favorisent l'adsorption de molécules organiques acides ou polaires. Ainsi, la richesse en fonctions de surface rend ce charbon actif chimiquement polyvalent.

III.3. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence le potentiel du charbon actif préparé à partir de coquilles d'œufs, un déchet biomasse valorisé efficacement par carbonisation. Les différentes analyses physico-chimiques et texturales réalisées ont confirmé que le matériau obtenu possède une surface fonctionnalisée, une porosité bien développée, ainsi qu'une structure majoritairement cristalline. Ces propriétés, associées à une bonne capacité d'adsorption (indices d'iode et de bleu de méthylène élevés), rendent ce charbon actif particulièrement adapté au traitement des eaux usées.

IV.1. Présentation de l'ONA

- ✚ **Localisation et mise en service** : La station de traitement des eaux usées de Bordj Bou Arreridj (BBA) est située au sud de la ville, sur une superficie de 42 750 m². Elle a été mise en service en mai 2002, puis officiellement inaugurée par le président de la République algérienne le 17 octobre 2003 (**Figure.IV.1**).
- ✚ **Fonction et procédé de traitement** : La station est spécialisée dans le traitement des eaux domestiques et pluviales de la ville de BBA. Elle utilise un procédé d'épuration biologique par boues activées à faible charge.
- ✚ **Capacité de traitement** : La station est conçue pour traiter un débit journalier de 30 000 m³ d'eaux usées.
- ✚ **Destination des eaux épurées** : Les eaux épurées sont rejetées dans l'oued K'sob, situé à environ 200 mètres de la station. Cet oued alimente le barrage K'sob, situé dans la wilaya de M'sila, utilisé pour l'irrigation agricole.
- ✚ **Valorisation des sous-produits** : Outre leur usage pour l'irrigation, les eaux épurées sont également recyclées à des fins agricoles. Les boues issues de l'épuration sont quant à elles valorisées en tant que fertilisants.



Figure.IV.1. Localisation de la station du traitement de BBA.

IV.2. Étude des effets (conditions opératoires)

Dans le cadre de notre étude, nous nous baserons sur la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) et de la turbidité de l'eau, en utilisant les équipements et matériaux disponibles au laboratoire. Nous notons qu'avant traitement, le DCO de l'eau était de 346 mg/L et la turbidité 364 NTU. Ces mesures initiales serviront de référence pour évaluer l'impact des modifications apportés aux conditions de traitement.

IV.2.1. Effet de la masse

Nous avons réalisé le test en utilisant du charbon actif à différentes masses (25, 50, 100, 150 et 200 mg) dans un échantillon de 25 mL d'eaux usées, avec agitation pendant une durée de 30 minutes.

Tableau.IV.1. Effet de masse sur la DCO et la turbidité.

<i>Masse du charbon (mg)</i>	<i>Avant traitement</i>	<i>25 mg</i>	<i>50 mg</i>	<i>100 mg</i>	<i>150 mg</i>	<i>200 mg</i>
<i>DCO (mg)</i>	346	90	88	74	68	48
<i>Turbidité (NTU)</i>	364	96,7	84,5	80	71,1	60

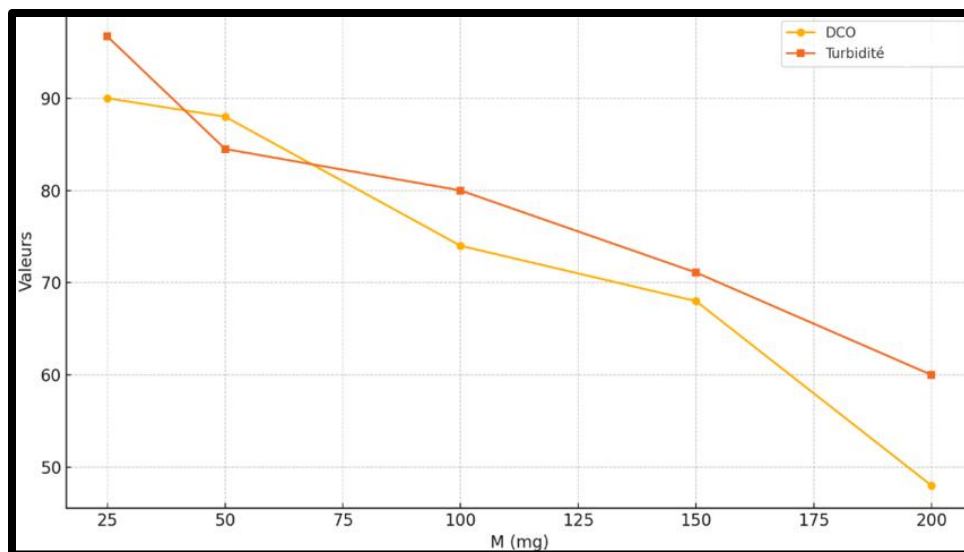


Figure.IV.2. Évolution de la DCO et de la turbidité en fonction de la masse M (mg).

L'étude de l'effet de la masse de charbon actif sur la qualité des eaux usées, à travers l'évolution de la DCO et de la turbidité, met en évidence une amélioration significative des performances du traitement avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. Avant traitement, la DCO de l'eau usée était de 346 mg/L et la turbidité de 364 NTU. À une masse de 200 mg, la DCO est réduite à 48 mg/L, soit une réduction de 86,1 %, tandis que la turbidité chute à 60 NTU, soit une réduction de 83,5 %. Cette diminution progressive des deux paramètres témoigne de l'efficacité du charbon actif dans l'élimination des matières organiques dissoutes et des particules en suspension. Toutefois, l'amélioration devient moins marquée au-delà de 100 mg, ce qui suggère une saturation progressive des sites actifs du charbon actif ou une limitation des phénomènes d'adsorption dans ce volume d'échantillon. Ces résultats permettent d'identifier une plage optimale de masse comprise entre 100 et 150 mg pour un échantillon de 25 mL. Au-delà de cette plage, l'augmentation de la masse n'engendre qu'un gain marginal, ce qui pourrait représenter un surdosage inutile du point de vue économique. Cela souligne l'intérêt de déterminer un dosage optimal permettant de concilier efficacité du traitement et maîtrise des coûts.

IV.2.2. Effet de temps

La détermination du temps d'équilibre vise à établir la durée minimale nécessaire de contact entre le charbon actif et les eaux usées afin d'atteindre une adsorption maximale des polluants présents.

Pour cela, un test a été réalisé à l'aide d'un échantillon de 25 ml d'eaux usées et d'une masse fixe de 0,1 g de charbon actif. L'expérience a été conduite sur une plage de temps allant de 15 à 120 minutes.

Tableau.IV.2. Effet de temps de contact sur la DCO et la turbidité.

<i>Temps de contact (min)</i>	<i>Avant traitement</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>45</i>	<i>60</i>	<i>120</i>
<i>DCO (mg)</i>	346	82	76	74	68	38
<i>Turbidité (NTU)</i>	364	126	109	99	95	93

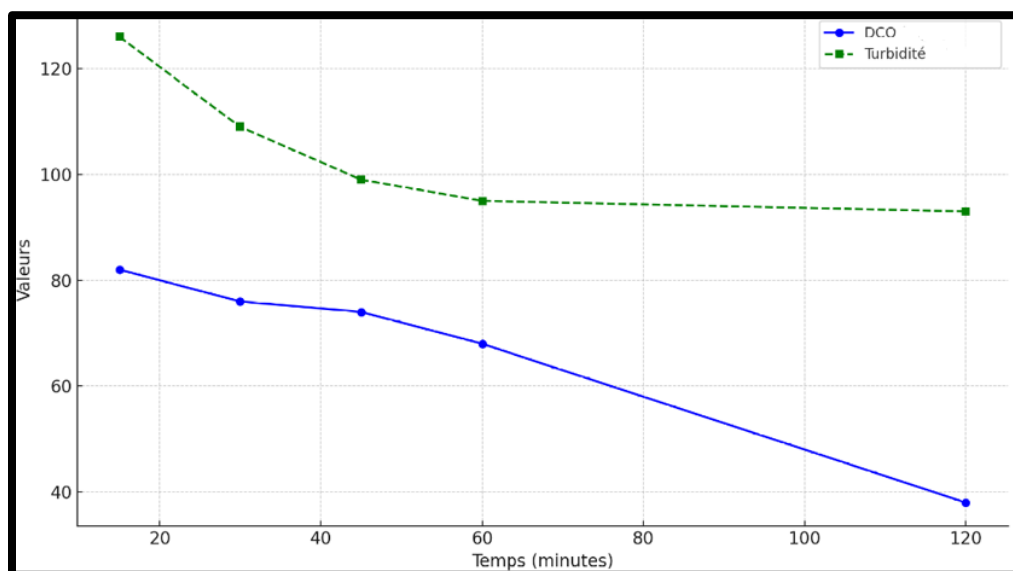


Figure.IV.3. Évolution de la DCO et de la turbidité en fonction du temps de contact avec le charbon actif.

L'étude de l'effet du temps de contact sur l'efficacité du charbon actif montre une influence significative, en particulier sur la réduction de la DCO. Entre 15 et 120 minutes, la DCO passe de 82 à 38 mg/L, soit une réduction globale de 88,9 % par rapport à la valeur initiale de 346 mg/L. Cette diminution régulière traduit une adsorption progressive des composés organiques dissous, favorisée par un allongement du temps de contact. En revanche, la turbidité diminue de manière plus modérée, passant de 126 NTU à 93 NTU, alors que la valeur initiale était de 364 NTU. La baisse est rapide durant les premières 30 minutes, puis tend à se stabiliser à partir de 60 minutes, atteignant un quasi-plateau. Cette observation suggère que les particules en suspension sont éliminées plus rapidement que les substances organiques dissoutes. Ces résultats indiquent qu'un

temps de contact prolongé est nécessaire pour maximiser l'efficacité du traitement, notamment en ce qui concerne la DCO. Le temps optimal peut être estimé à 120 minutes, au-delà duquel l'amélioration devient marginale. Ce paramètre constitue donc un facteur déterminant à prendre en compte dans l'optimisation du procédé, en lien avec les objectifs de rendement et de consommation énergétique.

IV.2.3. Effet de pH

Le pH est un paramètre essentiel dans les processus d'adsorption, car il influence à la fois la solubilité des polluants et l'état d'ionisation de l'adsorbant. Cinq valeurs de pH (2, 5, 7, 9 et 12) ont été étudiées. Pour chaque test, 100 mg de charbon actif sont ajoutés à 25 mL d'eaux usées, avec agitation pendant 30 minutes à température ambiante (23 °C). Les milieux acides et basiques sont ajustés respectivement à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) et d'une solution de soude caustique (NaOH).

Tableau.IV.3. Effet de pH sur la DCO et la turbidité.

<i>pH</i>	<i>Avant traitement</i>	<i>2</i>	<i>5</i>	<i>7</i>	<i>9</i>	<i>12</i>
DCO (mg)	346	206	100	222	10	1
Turbidité (NTU)	364	149	92,7	141	62	30

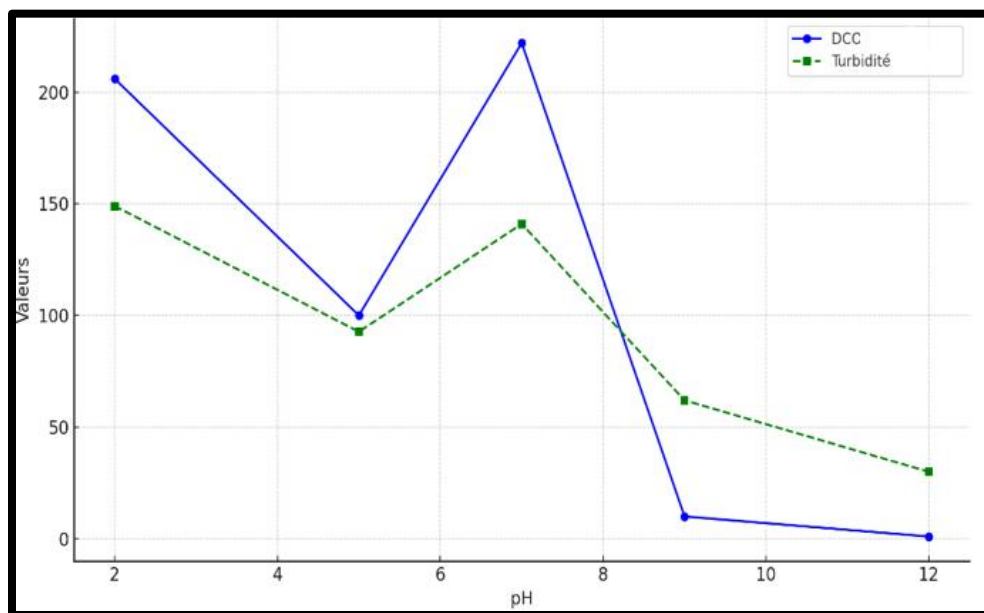


Figure.IV.4. Évolution de la DCO et de la turbidité en fonction du pH après traitement au charbon actif.

L'étude de l'effet du pH sur l'efficacité du charbon actif met en évidence une influence majeure de ce paramètre sur les performances d'adsorption. Les résultats montrent que la DCO reste élevée à pH 2 (206 mg/L) et pH 7 (222 mg/L), traduisant une faible efficacité d'élimination dans ces conditions. À l'opposé, on observe une réduction drastique de la DCO à pH 9 (10 mg/L) et surtout à pH 12 (1 mg/L), indiquant une adsorption optimale en milieu basique, avec un taux d'abattement supérieur à 99 %. La turbidité suit une tendance similaire. Elle atteint 149 NTU à pH 2, puis diminue progressivement jusqu'à 30 NTU à pH 12, soulignant une meilleure élimination des particules en suspension lorsque le pH augmente. Le cas de pH 5 mérite une attention particulière. À cette valeur, la DCO atteint 100 mg/L (soit une réduction de 71 %) et la turbidité 92,7 NTU (réduction de 74,5 %), ce qui correspond à une efficacité intermédiaire entre les milieux fortement acides et basiques. Cette amélioration peut s'expliquer par un meilleur équilibre des charges électrostatiques entre la surface du charbon actif (légèrement positive à ce pH) et certaines espèces polluantes, ainsi que par la diminution de la solubilité de certains composés organiques, les rendant plus facilement adsorbables. Ces résultats confirment que l'adsorption est faible en milieu acide, modérée à pH légèrement acide, et optimale en milieu basique. En effet, à pH élevé, la surface du charbon actif devient chargée négativement, favorisant les interactions électrostatiques avec les polluants cationiques ou polaires. Ce comportement met en évidence que le pH optimal pour le traitement des eaux usées par charbon actif se situe autour de pH 12, bien que ce choix doive être équilibré avec des considérations économiques, techniques et environnementales liées à l'ajustement du pH en conditions réelles.

IV.3. Caractéristiques de l'eau traitée

IV.3.1. Analyses physiques

IV.3.1.1. Mesure du pH

➤ Principe

Le pH reflète la concentration en ions hydrogène $[H^+]$ dans une solution aqueuse. Il permet de déterminer si une eau est acide ($pH < 7$), neutre ($pH = 7$) ou basique ($pH > 7$).

➤ Appareillage utilisé

✚ Appareil utilisé : pH-mètre.

✚ Electrode : Electrode combiné de pH.

➤ **Mode opératoire**

✚ Allumer le pH-mètre

✚ Rincer l'électrode avec de l'eau distillée.

✚ Prendre environ 100 ml d'eau à analyser.

✚ Introduire un agitateur magnétique dans le bécher et régler l'agitation à faible vitesse.

✚ Plonger l'électrode (environ 3 cm) dans l'échantillon.

✚ Laisser stabiliser la lecture quelques instants.

✚ Après chaque mesure, retirer l'électrode, rincer à l'eau distillée et sécher délicatement.



Figure.IV.5. pH-mètre utilisé pour les mesures.

Tableau.IV.4. Valeurs de pH mesurées avant et après adsorption.

<i>Échantillon</i>	<i>Eau usée brute</i>	<i>Après adsorption (pH ajusté à 5)</i>	<i>Après adsorption (pH ajusté à 9)</i>
<i>pH mesuré</i>	7,6	8	13

Les résultats de mesure du pH montrent que l'eau usée avant traitement présente un pH de 7,6, traduisant un milieu légèrement basique, proche de la neutralité. Après adsorption à pH initial de 5, le pH final atteint 8, ce qui suggère que le charbon actif interagit avec les espèces acides présentes dans le milieu, entraînant une augmentation de l'alcalinité par neutralisation partielle. En revanche, lorsque l'adsorption est effectuée à pH 9, le pH final atteint 13, ce qui pourrait s'expliquer par une libération ou accumulation d'ions hydroxydes OH^- lors du contact avec le charbon actif dans un milieu déjà basique. Ces observations démontrent que le charbon actif influence sensiblement l'équilibre acido-basique du milieu, possiblement par échanges d'ions ou

réactions de surface. Il en découle que le contrôle rigoureux du pH est essentiel pour assurer une adsorption efficace et préserver la qualité de l'eau traitée.

IV.3.1.2. Mesure de la conductivité électrique

➤ Principe

La conductivité électrique d'une solution est proportionnelle à la concentration en ions libres qu'elle contient. Plus il y a d'ions en solution (sels dissous, acides, bases), plus la conductivité est élevée. Elle augmente également avec la température, car la mobilité ionique devient plus importante.

➤ Appareillage utilisé

- ✚ Conductimètre avec sonde à électrode.
- ✚ Bécher contenant l'eau à analyser.

➤ Mode opératoire

- ✚ Allumer le conductimètre.
- ✚ Rincer la verrerie et la sonde avec de l'eau distillée.
- ✚ Prélever environ 100 mL d'eau à analyser dans un bécher propre.
- ✚ Plonger la sonde dans l'échantillon.
- ✚ Attendre la stabilisation de la lecture avant de noter la valeur.



Figure.IV.6. Conductimètre utilisé pour les mesures.

Tableau.IV.5. Valeurs de conductivité mesurées avant et après adsorption.

<i>Échantillon</i>	<i>Eau usée brute (pH = 7,6)</i>	<i>Après adsorption (pH = 5)</i>	<i>Après adsorption (pH = 9)</i>
<i>Conductivité (ms/cm)</i>	2,1	2,96	2,46

Les résultats montrent que la conductivité de l'eau usée brute est de 2,10 mS/cm, ce qui reflète une certaine charge ionique initiale. Après traitement :

- À pH 5, la conductivité atteint 2,96 mS/cm, ce qui indique une augmentation de la concentration en ions, probablement due à l'ajout de protons H^+ (via l'acide chlorhydrique) et à la libération d'ions lors de l'interaction entre les polluants et le charbon actif.
- À pH 9, la conductivité atteint 2,46 mS/cm, supérieure à celle de l'eau brute, mais inférieure à celle observée à pH 5. Cette hausse modérée peut être liée à l'ajout de soude caustique (NaOH) et à l'augmentation des ions OH^- en solution.

Il est important de noter que la conductivité ne dépend pas uniquement du pH, mais surtout de la nature et de la concentration des ions dissous dans le milieu. Ainsi, même si le pH 5 est acide, la conductivité peut y être plus élevée que dans un milieu basique, selon les espèces ioniques présentes.

IV.3.1.3. Mesure de la turbidité

➤ Principe

La turbidité d'un liquide correspond à sa capacité à diffuser la lumière lorsqu'un faisceau lumineux le traverse. Ce phénomène, appelé effet Tyndall, est provoqué par la présence de particules en suspension non dissoutes, qui provoquent une dispersion latérale du faisceau lumineux. Plus l'eau contient de particules, plus sa turbidité est élevée.

➤ Appareillage utilisé

- ✚ Turbidimètre.
- ✚ Cuvette de mesure stérile.

➤ Mode opératoire

- ✚ Mettre l'appareil à zéro avant utilisation.
- ✚ Rincer la cuvette de mesure avec de l'eau distillée et la sécher avec du papier non pelucheux.

- ✚ Remplir la cuvette avec l'échantillon homogénéisé.
- ✚ Essuyer soigneusement la surface extérieure.
- ✚ Introduire la cuvette dans le turbidimètre et effectuer la mesure rapidement.



Figure.IV.7. Turbidimètre utilisé pour les analyses.

Tableau.IV.6. Résultats de la mesure de la turbidité.

<i>Échantillon</i>	<i>Eau usée brute (pH = 7,6)</i>	<i>Après adsorption (pH = 5)</i>	<i>Après adsorption (pH = 9)</i>
<i>Turbidité (NTU)</i>	327	56,8	109

Les résultats montrent que l'eau usée brute présente une turbidité très élevée de 327 NTU, ce qui indique une forte concentration de matières en suspension. Après adsorption sur charbon actif, on observe une réduction significative de la turbidité :

- À pH 5, la turbidité chute à 56,8 NTU, ce qui traduit une élimination très efficace des particules en suspension en milieu légèrement acide.
- À pH 9, la turbidité diminue également mais de manière moins prononcée, atteignant 109 NTU.

Ces résultats montrent que le traitement par charbon actif réduit efficacement la turbidité, mais que son efficacité dépend du pH. Le meilleur rendement est obtenu à pH 5, ce qui pourrait s'expliquer par une meilleure interaction entre les particules et les sites actifs du charbon dans un environnement faiblement acide. En milieu basique, la stabilité colloïdale des particules pourrait être accrue, limitant leur adsorption.

IV.3.2. Analyse chimique

IV.3.2.1. Demande biochimique en oxygène (DBO₅)

➤ Principe

La Demande Biochimique en Oxygène sur 5 jours (DBO₅) permet d'estimer la quantité d'oxygène consommée par les micro-organismes pour dégrader la matière organique biodégradable présente dans l'eau. L'échantillon d'eau est placé dans un flacon hermétique, conservé à 20 °C, à l'abri de la lumière, pendant 5 jours. Pendant cette incubation, les micro-organismes consomment l'oxygène dissous et produisent du CO₂, qui est capté par des pastilles de soude caustique placées dans une capsule. La baisse de pression due à la consommation d'oxygène est mesurée par le DBO-mètre, ce qui permet de calculer la DBO₅.

➤ Appareillage utilisé

- ✚ DBO-mètre avec 6 flacons bruns (chacun contenant une capsule de soude et un barreau magnétique).
- ✚ Incubateur thermostaté à 20 °C.
- ✚ Verrerie de laboratoire : éprouvette, entonnoir, etc.

➤ Mode opératoire

- ✚ Prélever 164 mL de chaque échantillon (à pH 5 et à pH 9) et le verser dans les flacons bruns du DBO-mètre.
- ✚ Placer un barreau magnétique dans chaque flacon et ajouter quelques gouttes de solution de NaOH dans la capsule de captation de CO₂.
- ✚ Fermer hermétiquement les flacons.
- ✚ Insérer les flacons dans le DBO-mètre et les placer ensuite dans l'incubateur à 20 °C pendant 5 jours.

✚ Lire les valeurs indiquées et appliquer le facteur de conversion.

➤ **Expression et résultat :**

DBO₅ (mg/L) : valeur lue * facteur.

Tableau.IV.7. Les résultats de la DBO₅.

<i>Échantillon</i>	<i>Eau usée brute (pH = 7,6)</i>	<i>Après adsorption (pH = 5)</i>	<i>Après adsorption (pH = 9)</i>
<i>DBO₅ (mg/L)</i>	340	100	50



Figure.IV.8. DBO-mètre utilisé pour les mesures.

Les résultats montrent que la DBO₅ de l'eau usée non traitée atteint 340 mg/L, ce qui indique une charge organique très élevée et donc une forte pollution biodégradable.

Après traitement :

- À pH 5, la DBO₅ diminue à 100 mg/L, ce qui représente une réduction de plus de 70 % de la matière organique biodégradable.
- À pH 9, elle atteint 50 mg/L, soit une réduction de plus de 85 % par rapport à l'eau brute.

Ces résultats indiquent que le traitement au charbon actif réduit considérablement la DBO₅, avec une efficacité maximale en milieu basique. Cela peut être lié à une meilleure adsorption des composés organiques à pH élevé, favorisée par les interactions électrostatiques et l'ionisation des polluants.

IV.3.2.2. Demande chimique en oxygène DCO

➤ Principe

La demande chimique en oxygène (DCO) permet d'évaluer la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques et minérales (MO et MM) contenues dans un échantillon d'eau. L'oxydation est réalisée par le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en milieu acide (H_2SO_4), en présence d'un catalyseur (Ag_2SO_4) et d'un agent complexant ($HgSO_4$). La réaction se déroule à 148 °C pendant 2 heures, puis la teneur en matière oxydable est déterminée par spectrophotométrie.

➤ Appareillage utilisé

- ✚ Pipette jaugée (2 mL).
- ✚ Tubes de réactifs DCO.
- ✚ Réacteur à DCO (148 °C).
- ✚ Spectrophotomètre (type DR/850 ou équivalent).
- ✚ Portoir pour tubes DCO.

➤ Mode opératoire

- ✚ Prélever 2 mL d'eau distillée dans un tube de réactif (blanc).
- ✚ Prélever 2 mL d'échantillon à l'aide d'une pipette jaugée et les verser dans un autre tube de réactif DCO.
- ✚ Fermer hermétiquement les tubes (blanc et échantillon), agiter doucement.
- ✚ Introduire les tubes dans le réacteur à 148 °C pendant 2 heures.
- ✚ Laisser refroidir les tubes, puis mesurer la DCO à l'aide d'un spectrophotomètre. Les résultats sont exprimés en mg O₂/L.

Tableau.IV.8. Résultats de la DCO.

<i>Échantillon</i>	<i>Eau usée brute (pH = 7,6)</i>	<i>Après adsorption (pH = 5)</i>	<i>Après adsorption (pH = 9)</i>
<i>DCO (mg /L)</i>	362	66	8



Figure.IV.9. Spectrophotomètre utilisé pour l'analyse de la DCO.

Les résultats montrent une valeur de DCO très élevée pour l'eau usée non traitée (362 mg/L), révélant une forte charge en matières oxydables.

Après traitement :

- À pH 5, la DCO chute à 66 mg/L, ce qui représente une réduction significative (environ 82 %).
- À pH 9, elle atteint seulement 8 mg/L, soit une réduction de près de 98 %, traduisant une élimination quasi totale des polluants oxydables.

Ces résultats démontrent que le traitement par charbon actif est très efficace, notamment en milieu basique, où l'adsorption des composés oxydables est fortement favorisée. Cela peut s'expliquer par une amélioration des interactions électrostatiques, de la solubilité et de la réactivité des polluants à pH élevé.

IV.3.2.3. La salinité

➤ Principe

La salinité désigne la concentration totale en sels dissous dans l'eau, incluant principalement les ions sodium (Na^+), chlorure (Cl^-), magnésium (Mg^{2+}), calcium (Ca^{2+}) et sulfate (SO_4^{2-}).

La mesure repose généralement sur la **conductivité électrique** de l'échantillon, qui est proportionnelle à la concentration en ions dissous. Une conductivité plus élevée traduit généralement une salinité plus importante.

➤ Appareillage utilisé

- ✚ Conductimètre ou salinomètre numérique.
- ✚ Électrode de conductivité calibrée.

- ✚ Éprouvette ou bécher propre.
- ✚ Solution étalon de conductivité pour l'étalonnage.

➤ **Mode opératoire**

- ✚ Rincer l'électrode avec de l'eau distillée, puis avec une petite quantité de l'échantillon.
- ✚ Plonger l'électrode dans l'échantillon à analyser.
- ✚ Attendre la stabilisation de la lecture, puis noter la valeur affichée (en mg/L), enregistrer cette valeur.
- ✚ Nettoyer l'électrode à l'eau distillée après la mesure.

Tableau.IV.9. Résultats de la salinité.

<i>Échantillon</i>	<i>Eau usée brute (pH = 7,6)</i>	<i>Après adsorption (pH = 5)</i>	<i>Après adsorption (pH = 9)</i>
<i>Salinité (mg /L)</i>	<i>1,1</i>	<i>1,4</i>	<i>1,1</i>

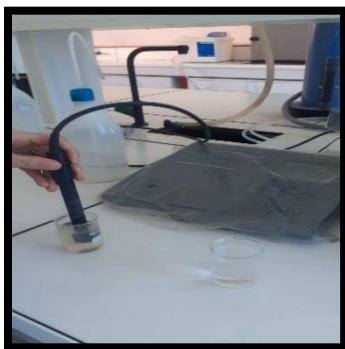


Figure.IV.10. Salinomètre utilisé pour les mesures.

Les résultats montrent que la salinité de l'eau usée est initialement de 1,1 mg/L, ce qui reflète une teneur modérée en sels dissous.

Après traitement :

- À pH 5, une légère augmentation est observée (1,4 mg/L), probablement liée à l'ajout d'ions H⁺ (via HCl) et à de légers échanges ioniques avec le charbon actif.
- À pH 9, la salinité reste identique à celle de l'eau brute (1,1 mg/L), indiquant aucune modification significative du contenu en sels.

Ces observations indiquent que le traitement par charbon actif n'influence pas significativement la salinité, et que les variations de pH n'ont pas d'impact majeur sur la concentration en ions dissous, dans les conditions opératoires appliquées.

IV.4. Dosage de la dureté totale ou titre hydrométrique (TH)

IV.4.1. Méthode par complexométrie à l'EDTA

➤ Définition

La dureté de l'eau (ou titre hydrotimétrique) est une mesure correspondant à la somme des concentrations en cations métalliques divalents présents dans l'eau, à l'exception des métaux alcalins comme le sodium (Na^+) et le potassium (K^+). En général, la dureté fait référence principalement à la présence des ions des métaux alcalino-terreux, notamment le calcium (Ca^{2+}) et le magnésium (Mg^{2+}) et elle s'exprime généralement en mg/L de CaCO_3 . On distingue :

- **Dureté totale** : la somme des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .
- **Dureté calcique** : concentration des ions Ca^{2+} uniquement.
- **Dureté magnésienne** : concentration des ions Mg^{2+} uniquement.

➤ Principe

Les ions des métaux alcalino-terreux présents dans l'eau, principalement le calcium (Ca^{2+}) et le magnésium (Mg^{2+}), réagissent avec le sel disodique de l'acide éthylène-diamine tétra acétique (EDTA) pour former des complexes stables appelés chélates. La fin du titrage est révélée par un changement de couleur de l'indicateur noir ériochrome T (NET) : du rouge vineux au bleu.

Le titrage est réalisé dans un milieu tamponné, afin d'éviter la précipitation du magnésium, ce qui permet de déterminer avec précision la concentration totale des ions calcium et magnésium dans l'échantillon d'eau.

➤ Réactifs

- ✚ Indicateur noir d'eriochrome T (NET).
- ✚ Solution d'EDTA (0,02 N).

✚ Solution tampon pH = 10.

➤ **Mode opératoire**

✚ Prélever 20 mL d'eau à analyser.

✚ Ajouter 1 mL de solution tampon (pH = 10) et 2 à 3 gouttes d'indicateur coloré.

✚ Titrer avec la solution d'EDTA (0.02N) jusqu'au virage du rouge rosé vers bleu vert.

• **Expression des résultats :**

$$\text{TH (mg/L)} = \frac{C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{échantillon}}} \times 100.000$$

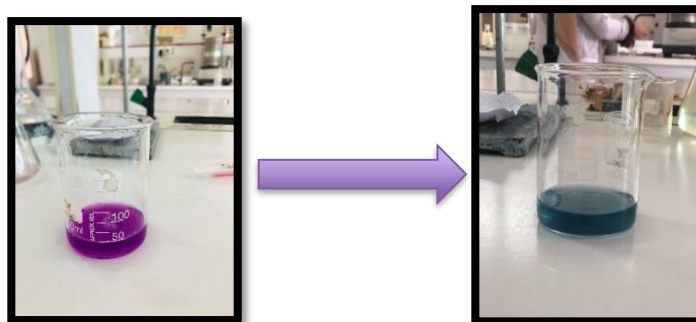


Figure.IV.11. Virage de couleur du rouge rosé au bleu pour détermination du TH.

IV.4.2. Détermination de la dureté calcique (TH-Ca)

➤ **Principe**

Le dosage des ions calcium se fait par titrage à l'aide d'une solution aqueuse d'EDTA, dans un milieu basique dont le pH est compris entre 12 et 13. Ce dosage est réalisé en présence de l'indicateur MUREXIDE. L'EDTA réagit d'abord avec les ions calcium libres, puis avec les ions calcium liés à l'indicateur. Le virage de couleur s'effectue du rose au violet.

➤ **Réactifs**

✚ Solution d'EDTA (0,02 N).

✚ Solution d'hydroxyde de sodium NaOH (2N)

✚ Indicateur coloré MUREXIDE.

➤ **Mode opératoire :**

- ✚ Prélever 20 mL d'eau à analyser dans un erlenmeyer de 150 ml.
- ✚ Ajouter un volume de la soude NaOH pour atteindre un pH ≥ 12 .
- ✚ Ajouter une pointe de spatule de MURIXIDE (solution devient rose).
- ✚ Faire le titrage avec l'EDTA jusqu'au virage violet.

● **Expression des résultats :**

$$TH_{Ca} = \frac{C_{EDTA} \times V_{EDTA}}{V_{\text{échantillon}}} \times f$$



Figure.IV.12. Virage de couleur au violet pour la détermination du TH-Ca.

IV.4.3. Détermination de la dureté magnésienne (TH-Mg)

➤ **Principe** :

Ce dosage permet d'estimer la teneur en magnésium dans l'eau, réaliser par titrage à l'aide d'une solution aqueuse d'EDTA. Ou bien, déterminée en calculant la différence entre la dureté totale de l'eau et sa dureté calcique.

$$TH_{Mg} = TH - TH_{Ca}$$

➤ **Réactifs**

- ✚ Solution d'EDTA (0,02 N).
- ✚ Solution d'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) pH=10,1.
- ✚ Noir ériochrome T (NET).

➤ **Mode opératoire**

- ✚ Prendre 20 ml d'eau à analyser et placer dans un erlenmeyer de 150 ml.

- ✚ Ajouter 1 ml de solution hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) à 2%.
- ✚ Agiter et attendre quelques minutes.
- ✚ Ajouter dans l'erlenmeyer 1,5 ml de tampon a pH=10.
- ✚ Ajouter une pointe de spatule de noir ériochrome T (la solution devient rouge rosé).
- ✚ Faire le titrage avec l'EDTA jusqu'au virage au bleu.

● **Expression des résultats :**

$$TH_{Mg} = \frac{C_{EDTA} \times V_{EDTA}}{V_{\text{échantillon}}} \times f$$

Tableau.IV.10. Résultats de la dureté.

<i>Échantillon</i>	<i>Eau usée brute (pH = 7,6)</i>	<i>Après adsorption (pH = 5)</i>	<i>Après adsorption (pH = 9)</i>
<i>Dureté totale TH</i>	603 mg/L	700 mg/L	561,5
<i>Dureté calcique (TH-Ca)</i>	255 mg/L	305 mg/L	270 mg/L
<i>Dureté magnésienne (TH-Mg)</i>	416,5 mg/L	436,5 mg/L	412 mg/L

Les résultats obtenus pour les trois échantillons montrent que :

- Eau usée brute (pH = 7,6) ; La dureté est très élevée, indiquant une forte concentration en ions Ca²⁺ et Mg²⁺, typique des eaux usées chargées en sels dissous. La part du magnésium est prédominante (environ 69 % de la dureté totale).
- Après adsorption à pH = 5 ; On note une augmentation de la dureté totale, notamment due à la hausse de la concentration en calcium. Cela peut être expliqué par une libération de Ca²⁺ depuis le charbon actif ou une désorption en milieu acide. Le magnésium reste globalement stable.
- Après adsorption à pH = 9 ; Le traitement en milieu basique permet une légère réduction de la dureté totale. Cela pourrait s'expliquer par une précipitation partielle des ions magnésium sous forme de Mg(OH)₂ à pH élevé, ce qui réduit leur disponibilité en solution.

En conclusion, le traitement au charbon actif modifie peu la dureté de l'eau, car il n'élimine pas spécifiquement les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . Toutefois, le pH joue un rôle important dans la répartition des ions :

- En milieu acide (pH 5) : légère libération d'ions Ca^{2+} .
- En milieu basique (pH 9) : tendance à la précipitation du Mg^{2+} .

Légères différences entre la dureté totale (TH) et la somme des duretés calcique (TH-Ca) et magnésienne (TH-Mg) peuvent apparaître à cause : d'erreurs de lecture au point de virage, de précipitation partielle du magnésium à pH élevé, ou d'interférences ioniques. Ces écarts sont courants et acceptables dans un dosage complexométrique, tant qu'ils restent faibles ($\leq 10\%$), et n'affectent pas la validité des résultats.

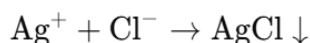
IV.4.4. Dosage des ions chlorure (Méthode de Mohr)

➤ Principe

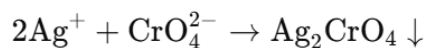
Les ions chlorure sont titrés dans un milieu neutre à l'aide d'une solution étalon de nitrate d'argent (AgNO_3), en présence d'un indicateur de chromate de potassium (K_2CrO_4).

Au cours du titrage :

- Le nitrate d'argent réagit d'abord avec les ions chlorure pour former un précipité blanc de chlorure d'argent (AgCl) :



- Lorsque tous les ions Cl^- sont précipités, l'excès d' Ag^+ réagit avec les ions chromate pour former un précipité rouge brique de chromate d'argent (Ag_2CrO_4), signalant la fin du titrage :



➤ Appareillage utilisé

- ✚ Erlenmeyer.
- ✚ Pipettes graduées 5, 10, et 25 ml.
- ✚ Burette 25 ml.

➤ Réactifs

- ✚ Acide nitrique pur HNO_3 .
- ✚ Carbonate de calcium pur CaCO_3 .
- ✚ Solution de nitrate d'argent AgNO_3 0.01N.
- ✚ Solution de chromate de potassium à 10%.

➤ **Mode opératoire**

- ✚ Introduire 100 ml d'eau à analyser préalablement filtrée, dans un erlenmeyer de 250 ml
- ✚ Ajouter 2 à 3 gouttes d'acide nitrique pur.
- ✚ Ajouter une pincée de carbonate de calcium (CaCO_3).
- ✚ Ajouter 2 à 3 gouttes de solution de chromate de potassium.
- ✚ Titrer avec la solution d' AgNO_3 (0,01 N) jusqu'à apparition d'une teinte rougeâtre persistante (1–3 min), signalant la fin de la réaction.

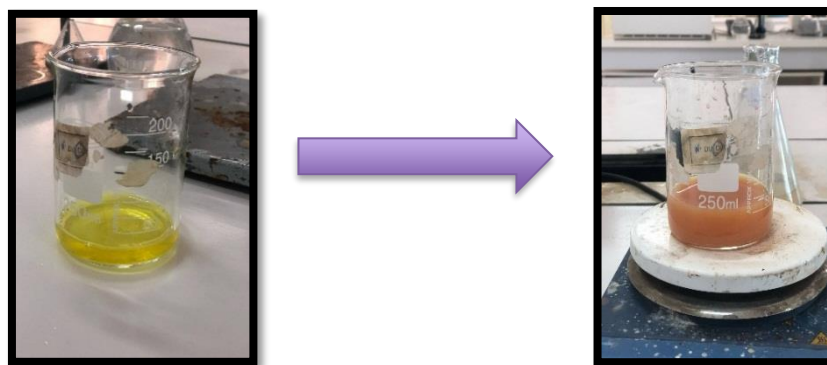


Figure.IV.13. Virage de la couleur de jaune à la brune pour détermination du Cl^- .

- **Expression des résultats :** la concentration en ions chlorure s'exprime en mg/L à partir de la relation de titrage :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$[\text{Cl}^-] (\text{mg/L}) = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} \times 35,5 \times 1000}{V_{\text{échantillon}}}$$

Tableau.IV.11. Résultats des ions chlorures.

<i>Échantillon</i>	<i>Eau usée brute (pH = 7,6)</i>	<i>Après adsorption (pH = 5)</i>	<i>Après adsorption (pH = 9)</i>
<i>Chlorure mg/L</i>	368,0 mg/L	726 mg/L	376,5 mg/L

Les concentrations en ions chlorure dans les échantillons analysés indiquent une augmentation notable après traitement à pH = 5, atteignant 726 mg/L, probablement due à une interaction chimique ou à une libération d'ions Cl⁻ lors de l'ajustement du pH acide (souvent via HCl). En revanche, à pH = 9, la concentration est légèrement plus élevée que dans l'échantillon brut, mais reste proche de la valeur initiale (376,5 mg/L contre 368,0 mg/L). Ces résultats suggèrent que le traitement au charbon actif n'a pas réduit la teneur en chlorures et que le pH joue un rôle déterminant dans leur concentration apparente. Un suivi complémentaire serait nécessaire pour identifier la source de cette augmentation.

IV.4.5. Dosage des nitrates (méthode au salicylate de sodium)

➤ Principe

Afin de déterminer les nitrates dans les eaux, on utilise la méthode basée sur la réaction de l'acide sulfosalicylique. Ce dernier réagit avec les ions nitrates pour former un composé dérivé, l'acide nitrosulfosalicylique de couleur jaune.

➤ Réactifs

- ✚ Solution de salicylate de sodium à 0,5%.
- ✚ Solution d'hydroxyde de sodium à 30%.
- ✚ Solution de tartrate double de sodium et de potassium.
- ✚ Acide sulfurique (H₂SO₄) concentré.
- ✚ Solution mère étalon d'azote nitrique à 0,1 g/l.
- ✚ Solution fille étalon d'azote nitrique à 0.005 g/l.
- ✚ Amener 50ml de la solution mère a 1000 ml avec E.D.

➤ Appareillage

- ✚ Balance analytique de laboratoire.
- ✚ Fioles de 100 ml.
- ✚ Tubes à essai : 15 ml.
- ✚ Micropipette. Pipettes 10 ml, 5 ml, 2 ml, 1 ml et poires à pipete.

- ✚ Etuve ou bain marie pour séchage.
- ✚ Spectrophotomètre réglé à une longueur d'onde de 415 nm.

➤ **Mode opératoire**

- **Préparation des solutions :**

Dans une série de capsules de 60 ml, introduire les volumes suivants :

Tableau.IV.12. Préparation des capsules pour l'étalonnage des nitrates par méthode spectrophotométrique.

Numéro de capsule	Témoin	1	2	3	4
Solution étalon d'azote nitrique à 5 ppm	0	1	2	5	10
Eau distillée	10	9	8	5	0
Correspondance en (mg/l) d'azote	0	0,5	1	2,5	5
Solution de salicylate de sodium	1	1	1	1	1

Après avoir effectué la lecture au spectrophotomètre, on obtient les résultats suivants :

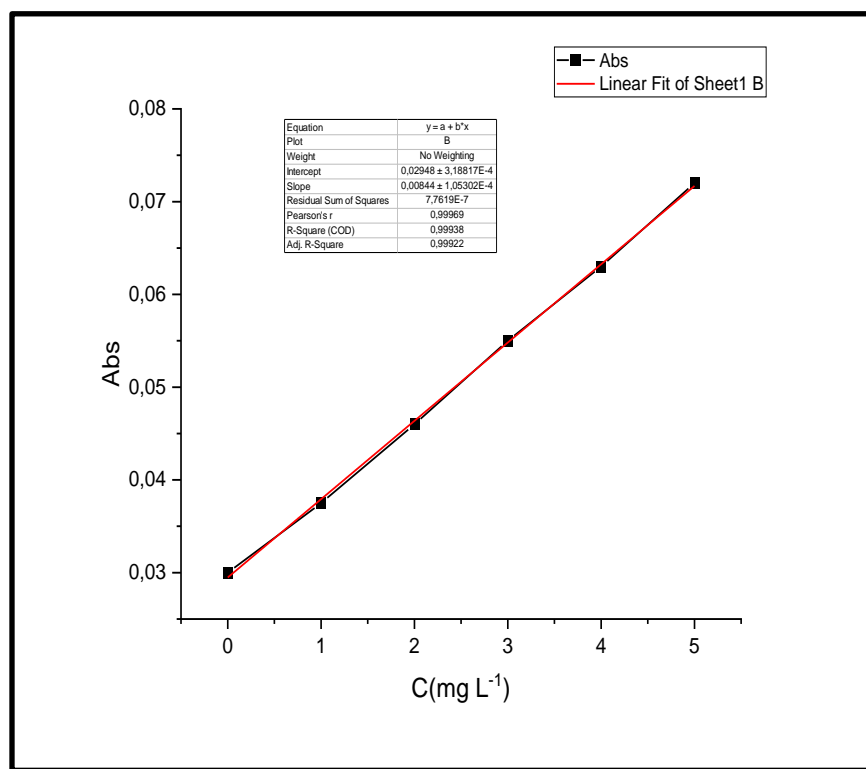


Figure.IV.14. Courbe d'étalonnage des nitrates.

- **Traitement des échantillons :**

- ✚ Prélever 10 ml de l'eau à analyser dans un bécher propre.
- ✚ Ajouter 1 ml de solution de salicylate de sodium.
- ✚ Faire évaporer le mélange dans une étuve à 75–80 °C jusqu'à séchage complet.
- ✚ Laisser refroidir le résidu obtenu à température ambiante.
- ✚ Ajouter 2 ml d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄) en prenant soin de bien humidifier le résidu.
- ✚ Attendre 10 minutes pour permettre la réaction.
- ✚ Ajouter successivement 15 ml d'eau distillée, puis 15 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de tartrate double de sodium et de potassium (sel de Seignette).
- ✚ Mesurer l'absorbance de la solution obtenue à l'aide d'un spectrophotomètre.

- **Expression des résultats :**

Le résultat est donné directement en mg/l à une longueur d'onde de 415 nm.

Pour déterminer les concentrations de notre échantillon en utilise la formule suivante :

Loi de Beer-Lambert : $A = K * C$

A : Absorbance (sans unité).

K : Coef de proportionnalité (mol/l).

C : Concentration (mol/l).

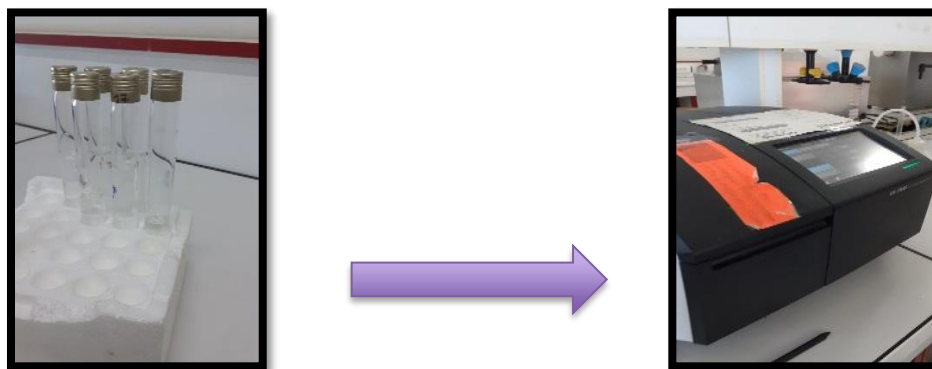


Figure.IV.15. Représentation du dosage des nitrates (NO₃⁻) par la méthode au salicylate de sodium.

IV.4.6. Dosage des ions nitrites par la méthode au réactif de Zambelli

➤ Principe

L'acide sulfanilique, en milieu acide chlorhydrique et en présence d'ions ammonium et de phénol, réagit avec les ions nitrite (NO_2^-) pour former un complexe coloré jaune. L'intensité de cette coloration, mesurée par spectrophotométrie, est proportionnelle à la concentration des ions nitrite dans l'échantillon.

➤ Réactif

- ✚ Ammoniaque pur NH_4OH .
- ✚ Réactif de ZAMBELLI.
- ✚ Solution mère étalon de NO_2^- à 0.23 g/l.
- ✚ Solution fille étalon d'ion NO_2^- à 0.0023 g/l.

➤ Appareillage utilisé

- ✚ Fioles jaugées 100 ml.
- ✚ Éprouvettes : 500 ml, 1000 ml, 25 ml, et 10 ml.
- ✚ Pipettes 10 ml, 5 ml, 2 ml.
- ✚ Tube à essai 15 ml.
- ✚ Micropipette. -Bain-marie, balance analytique, agitateur, béchers.

➤ Mode opératoire

- ✚ Prendre 10 ml de l'échantillon à analyser.
- ✚ Ajouter 2 ml de réactif de ZAMBELLI.
- ✚ Attendre 10 minutes.
- ✚ Puis ajouter 2 ml d'ammoniaque pur.
- ✚ Faire la lecture au spectromètre UV-Visible.

Après avoir effectué la lecture au spectrophotomètre, on obtient les résultats suivants :

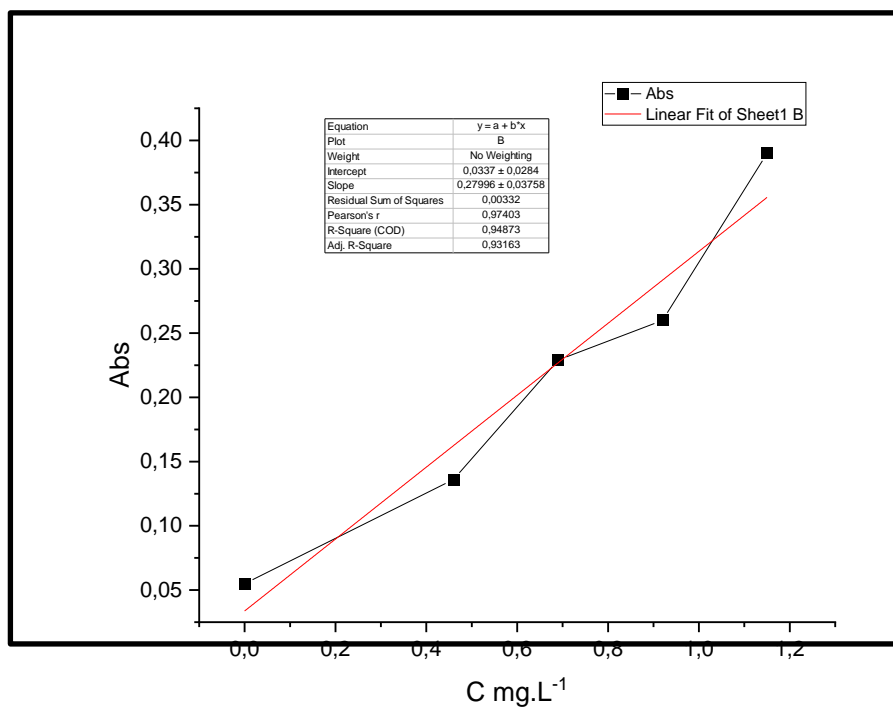


Figure.IV.16. Courbe d'étalonnage des nitrites.

• Expression des résultats

Le résultat est donné directement en mg/l à une longueur d'onde de 435 nm.

Pour déterminer les concentrations de notre échantillon on utilise la formule suivante :

Loi de Beer-Lambert : $A = K * C$

A : Absorbance (sans unité).

K : Coef de proportionnalité (mol /l).

C : Concentration (mol/l).



Figure.IV.17.

Représentation du dosage des nitrites (NO_2^-) par la méthode de

Zambelli.

Le tableau suivant présente les résultats des dosages des ions nitrates (NO_3^-) et nitrites (NO_2^-) dans les différents échantillons d'eau analysés.

Tableau IV.13. Résultats des ions de nitrate et nitrite.

<i>Échantillon</i>	<i>Eau usée brute (pH = 7,6)</i>	<i>Après adsorption (pH = 5)</i>	<i>Après adsorption (pH = 9)</i>
<i>Nitrate (mg/L)</i>	10,6	10,72	10,96
<i>Nitrite (mg/L)</i>	1,329	1,122	1,201

Les résultats révèlent une légère diminution de la concentration en nitrates après traitement, passant de 10,96 mg/L dans l'eau usée brute à 10,6 mg/L après adsorption à pH 9, ce qui indique une faible efficacité du charbon actif sur ce type de polluant. En ce qui concerne les nitrites, une réduction plus notable est observée, notamment à pH 5, où la concentration passe de 1,329 mg/L à 1,122 mg/L. Ces données suggèrent que le traitement par charbon actif permet une adsorption partielle des nitrites, surtout en milieu acide, mais reste globalement peu performant pour l'élimination des nitrates. Des techniques spécifiques telles que la dénitrification ou l'échange d'ions seraient plus adaptées pour traiter efficacement ces composés azotés.

IV.5. Conclusion

Les résultats expérimentaux confirment que le charbon actif à base de coquilles d'œuf améliore efficacement la qualité des eaux usées, notamment par la réduction de la DCO et de la DBO₅. Les paramètres physico-chimiques tels que la dureté calcique et magnésienne s'améliorent également, tandis que la salinité reste globalement stable. Toutefois, l'élimination des nitrates et nitrites reste limitée. Enfin, une légère augmentation des ions chlorure est observée après traitement, en particulier à pH acide.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail expérimental s'est inscrit dans une démarche de valorisation de déchets biomasse, en particulier les coquilles d'œufs, en vue de leur transformation en charbon actif utilisable pour le traitement des eaux usées. Cette approche vise à répondre simultanément à deux problématiques environnementales majeures : la gestion des déchets organiques et la dépollution des effluents aqueux, en s'appuyant sur une méthode simple, peu coûteuse et écologiquement durable.

La première étape du travail a consisté en la préparation du charbon actif à partir de coquilles d'œufs, par une activation thermique. Cette procédure a permis d'obtenir un matériau poreux, présentant des caractéristiques favorables à l'adsorption.

La seconde partie de l'étude a été consacrée à la caractérisation texturale et chimique du charbon actif obtenu.

- L'indice d'iode mesuré à 262,558 mg/g a révélé une microporosité modérée, reflétant la capacité du matériau à adsorber des molécules de petite taille.
- L'indice de bleu de méthylène, élevé (732,684 mg/g), a mis en évidence une mésoporosité bien développée, adaptée à la rétention de grosses molécules organiques comme les colorants, les composés aromatiques ou les tensioactifs.
- La méthode de Boehm a permis de quantifier les groupes fonctionnels de surface, indiquant une proportion relativement équilibrée de groupes acides (6,67 mmol/g) et basiques (6,00 mmol/g). Cette diversité fonctionnelle est essentielle pour maximiser les interactions entre le charbon actif et les différentes espèces polluantes.
- Le pH au point de charge nulle (pH_{pzc}) a été déterminé à 10,2, ce qui signifie que la surface du charbon actif est chargée positivement à pH < 10,2, favorisant ainsi l'adsorption d'anions (nitrates, colorants anioniques, ions Cl⁻), et négativement à pH > 10,2, ce qui favorise l'interaction avec les cations.

La performance du charbon actif a ensuite été évaluée à travers une série d'expériences de dépollution des eaux usées.

Conclusion générale

Les résultats ont montré une réduction importante de la DCO (362 → 8 mg/L), de la DBO₅ (340 → 50 mg/L), ainsi que de la turbidité (jusqu'à 56,8 NTU), en particulier à pH = 9, pour des masses suffisantes de charbon actif et des temps de contact optimaux (jusqu'à 120 minutes). Ces résultats démontrent la capacité du matériau à éliminer efficacement la matière organique, tant biodégradable qu'oxydable, ainsi que les particules en suspension.

Par ailleurs, l'étude de l'effet du pH sur l'efficacité d'adsorption a confirmé que le milieu légèrement basique est le plus favorable, conformément à la nature basique de la surface du charbon. Toutefois, l'élimination des nitrates (10,6 → 10,96 mg/L) et des nitrites (1,33 → 1,20 mg/L) est restée très limitée, indiquant que le charbon actif est peu efficace pour la rétention de ces espèces azotées dans les conditions expérimentales appliquées.

L'analyse de certains paramètres chimiques (conductivité, salinité, dureté totale et ions chlorure) a également mis en évidence la stabilité globale du système, avec une légère augmentation de la dureté et des chlorures, surtout à pH acide. Ces résultats suggèrent que le traitement est plus performant pour l'élimination de la charge organique que pour celle des sels dissous.

Enfin, les tests de caractérisation complémentaire tels que la mesure du pH_{pzc}, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et les indices d'adsorption ont fourni une compréhension approfondie des propriétés de surface, de la stabilité thermique et du comportement électrochimique du charbon actif produit.