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 : *Djendel Aya*

Valorisation des coquilles d'œufs pour le traitement des eaux : optimisation des conditions de préparation et développement de supports filtrants innovants

Soutenu le : 21/06/2026

Devant le Jury composé de :

Nom & Prénom	*Grade*	*Qualité*	*Établissement*
Mme M. Banou	*MCB*	*Présidente*	*Univ-BBA*
Mme S. Bekri	*MCB*	*Encadrante*	*Univ-BBA*
Mme Y. Abdoune	*MCB*	*Examinatrice*	*Univ-BBA*

Année Universitaire 2025/2026

Remerciement

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.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mme BEKRI Sarra, professeure au département de Génie des Procédés, pour la confiance qu'elle m'a accordée en acceptant de m'encadrer, ainsi que pour ses précieux conseils et son accompagnement tout au long de l'élaboration de ce travail.

Je remercie également les membres du jury qui me 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 mon parcours universitaire.

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

J'exprime ma gratitude au chef de département, ainsi qu'à tous mes enseignants, qui ont contribué à ma formation depuis l'école primaire jusqu'aux études universitaires.

Enfin, je remercie chaleureusement tous mes amis, mes collègues et toutes les personnes qui m'ont encouragée et soutenue, de près ou de loin, durant la réalisation de ce travail.

Merci à toute et à tous.



Dédicaces

Je dédie ce travail, À celui dont le front a été marqué par la sueur,
À 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 auprès de qui j'ai puisé ma force et ma fierté…

À mon cher père : Djendel Mahdi.

À celle dont 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 : Djendel Marzaka.

*À moi-même**, Djendel Aya**, qui ai tenu bon lorsque la patience était mise à rude éprouve, qui ai travaillé dur, persévéré et refusé de céder… Je me remercie d'avoir continué à avancer et d'avoir cru en moi ; cet accomplissement m'appartient autant qu'à tous ceux que j'aime, car c'est le fruit de ma détermination, de mes efforts et de ma persévérance.*

À mes piliers, mon refuge et ma sérénité. À ceux à ceux qui ont toujours été à mes côtés et m'ont soutenue sans faille ***à la prunelle de mes yeux : Chaima et Zine Eddine***

Aux enfants de ma sœur : ***Dhamar Ishak*** *et* ***Dhamar Ali****, et à la petite fleur de la famille :* ***Alaa Elrahman*** *vous avez été la lumière qui a illuminé mes journées, et votre innocence a été une source constante de sourire et de bonheur.*

À mon cher oncle ***: Djendel Abdessalam****, pour son soutien, son attention et ses paroles sincères qui ont semé l'espoir en moi, vous avez toute ma gratitude et mon affection.*

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 entourée de leur ***affection*** *et de leurs précieux conseils…*

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.



Résumé

Ce travail porte sur la préparation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs et son application au traitement des eaux usées industrielles par adsorption. Le matériau obtenu a été caractérisé par différentes méthodes physico-chimiques et texturales. Les résultats ont montré un rendement de préparation de 84 %, un pHpzc de 9,5 ainsi que de bonnes capacités d'adsorption, confirmées par les indices d'iode (430,72 mg/g) et de bleu de méthylène (720,41 mg/g). L'optimisation du procédé d'adsorption a été réalisée à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences de Box-Behnken, mettant en évidence l'influence de la masse de l'adsorbant, du temps de contact et de la température. Enfin, des sachets et des disques adsorbants ont été développés, démontrant le potentiel de valorisation du matériau élaboré pour le traitement des eaux.

Mots-clés : Charbon actif, coquilles d'œufs, adsorption, eaux usées, DCO, Box-Behnken, valorisation.

Abstract

This work focuses on the preparation of activated carbon from eggshells and its application in industrial wastewater treatment through adsorption. The prepared material was characterized using physicochemical and textural analyses. The results showed a preparation yield of 84%, a pHpzc of 9.5, and good adsorption properties confirmed by iodine and methylene blue indices of 430.72 mg/g and 720.41 mg/g, respectively. Process optimization was carried out using the Box–Behnken experimental design methodology, highlighting the influence of adsorbent mass, contact time, and temperature. In addition, adsorbent sachets and discs were developed, demonstrating the potential valorization of the prepared material for water treatment applications.

Keywords: Activated carbon, eggshells, adsorption, wastewater, COD, Box–Behnken, valorization.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تحضير فحم منشط انطلاقًا من قشور البيض واستعماله في معالجة المياه المستعملة الصناعية بواسطة الامتزاز. أظهرت نتائج التوصيف مردود تحضير قدره 84 % وقيمة pHpzc تساوي 9.5، بالإضافة إلى خصائص امتزاز جيدة أكدتها قيم دليل اليود (430.72 ملغ/غ) ودليل أزرق الميثيلين (720.41 ملغ/غ). تم تحسين ظروف التشغيل باستعمال مخططات التجارب من نوع Box-Behnken، حيث تبين أن كتلة الممتز وزمن التلامس ودرجة الحرارة تؤثر بشكل ملحوظ على مردود المعالجة. كما تم تطوير أكياس وأقراص ممتزة لإبراز إمكانية تثمين المادة المحضرة واستعمالها في معالجة المياه. تؤكد النتائج المتحصل عليها فعالية الفحم المنشط المحضر من قشور البيض وإمكانية اعتماده كمادة منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة.

الكلمات المفتاحية : الفحم النشط, قشور البيض, الامتزاز، المياه المستعملة DCO، Box-Behnke التثمين.

Table des matières

RESUME

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE……..…...1

PREMIERE PARTIE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Cadre conceptuel et caractérisation des eaux usées

I.1Contexte général et problématique ..……...……..3

I.2. Définition des eau usées ……...…….....3

I.3. Origines des eaux usées ……..……3

I.3.1. Les eaux usées domestiques ……...…….3

I.3.2. Les eaux usées industrielles ……...…….4

I.3.3. Les eaux usées agricoles ……...……...4

I.3.4. Les eaux usées urbaines……...5

I.4. Composition des eaux usées……..……...5

I.4.1. Les micro-organismes……...……5

I.4.2. Les éléments traces, minéraux ou organiques…….…...5

I.4 .3. Substances nutritives……..….5

I.4.4. Les matières en suspension (M.E.S.)……...6

I.5. Les caractéristiques des eaux usées……..……..……6

I.5.1. Paramètres organoleptiques……..……..6

I.5.1.1. Goût…….....6

I.5.1.2. Odeur ……6

I.5.1.3. Couleur ……..6

I.5.2. Paramètres physiques……...…….7

I.5.2.1. Le potentiel d'hydrogène (pH) ……7

I.5.2.2. Température ……7

I.5.2.3. La conductivité électrique (CE) …… 7

I.5.2.4. La turbidité ……...7

I.5.2.3. Matières en suspension (MES)……8

I.5.3. Paramètres chimiques……..……8

I.5.3.1. La demande chimique en oxygène (DCO) ……8

I.5.3.2. Demande biochimique en oxygène (DBO) ……8

I.5.3.3. Le carbone organique total (COT)…… 9

I.6. Conclusion……..……..……9

Chapitre II: Approche approfondie des phénomènes d'adsorption et des matériaux adsorbants

II. 1. Introduction …….... 12
II. 2. Adsorption …….. 12
II. 3. Définition de l'adsorption …….. 12
II. 3.1. Types d'adsorption …… 13
II.3.1.1. Adsorption physique (Physisorption) ……... 13
II. 3.1.2. Adsorption chimique (Chimisorption) ……... 13
II.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption (formes non linéaires)…… 14
II.5. Mécanisme de l'adsorption …… 16
II.6. Paramètres de l'adsorption …… 17
II.7. L'isotherme d'adsorption ……..... 17
II.8. Les adsorbants …… 18
II.9. Critères de Sélection d'un adsorbant …… 19
II.10. Élaboration du charbon actif ……... 20
II.10.1. Carbonisation ……..... 20
II.10.2. Activation ……... 20
II.10.2.1. L'activation physique …… 21
II.10.2.2. L'activation chimique …… 21
II.11.Caractérisation du charbon actif ……... 22
II.11.1.Caractérisation chimique ……... 22
II.11.1.1. pH de point de charge nulle (pHpzc) …… 22
II.11.1.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) …….. 22
II.11.2. Caractérisations texturales ……... 23
II.11.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) …… 23
II.11.2.2. Thermogravimétrique (ATG) ……..... 23
II.11.2.3. L'indice d'iode …… 23
II.11.2.4. Indice de bleu de méthylène ……..... 24
II.11.2.5. Indice de Boehm …….. 24
II.12. Conclusion …… 25

DEUXIEME PARTIE ETUDE EXPERIMENTALE

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

III.1. Préparations de charbon actif …….. 29
III.1.1. La matière première (la coquille d'œuf) …… 29
III.1.2. Préparation de la matière première ……..……29
III.1.3. Rendement ……..……..30
III.2 Caractérisation du charbon actif……...31
III.2.1 Caractérisation physico-chimique ……31
III.2.1.1. Le pH du point de charge nulle (pH_{pzc}) ……..…….. 31
III.2.1.2. Caractérisation granulométrique du charbon actif élaboré ……33
III.2.2 Caractérisation texturale……...……..34
III.2.2.1 Indice d'iode……...……34
III.2.2.2. Indice de bleu de méthylène (BM)…….……..35
III.2.2.3. Résultats des capacités d'adsorption ……..……35
III.2.2.4. Indice de Boehm……..……..36
III.3. Conclusion ……...…… 38

Chapitre IV: Adsorption des polluants par un charbon actif

IV.1. Présentation de l'ONA……...…….....38
IV.2. Étude des effets (conditions opératoires)…… 39

IV.3. Application du plan d'expériences……..……..40
IV.3.1. Choix des facteurs……..……..40
IV.3.2. Modélisation……...40
IV.3.3. Evaluation de l'adéquation du modèle statistique……43
IV.3.4. Justification du modèle est signification des facteurs……...……...44
IV.3.5. Diagrammes des effets principaux……...……..45
IV.3.6. Diagrammes des effets d'interactions des facteurs sur l'adsorption……...……47
IV.3.7. Graphiques de surfaces et des contours……..……...48
IV.4. Application du plan d'expériences……50
IV.4.1. Choix des facteurs……...50
IV.4.2. Modélisation……..……...50
IV.4.3. Evaluation de l'adéquation du modèle statistique……...……..52
IV.4.4. Justification du modèle est signification des facteurs……..……53
IV.4.5. Diagrammes des effets principaux……...……..55
IV.4.6. Diagrammes des effets d'interactions des facteurs sur l'adsorption……...……55
IV.4.7. Graphiques de surfaces et des contours……...……..57
Chapitre V : Valorisation de biomatériaux adsorbants innovants pour le traitement des eaux
V.1. Conception et mise au point des supports adsorbants……..……59
V.1.1. Développement de sachets filtrants contenant le matériau adsorbant……..……..59
V.1.1.1. Évaluation des performances des sachets adsorbants pour l'élimination des colorants et du chlore……59
V.1.1.2. Traitement de l'eau du robinet par des sachets adsorbants……...……..61
V.1.2. Élaboration des disques adsorbants……..……...63
V.1.2.1. Élaboration des disques adsorbants utilisant l'amidon comme agent liant……63
V.1.2.2. Élaboration des disques adsorbants utilisant l'alginate de sodium comme agent liant.64
V.1.2.3. Élaboration des disques adsorbants à base de gomme xanthane……..……..64
V.1.2.4. Étude comparative des disques adsorbants préparés avec différents agents liants (amidon, alginate de sodium et gomme xanthane)……..65
Conclusion générale.....70

LISTE DES ABREVIATIONS

ANOVA : Analysis of Variance
ATG : Analyse Thermogravimétrique**.**

BM : Bleu de méthylène.

CA : Charbon Actif

DBO_5 : Demande biochimique en oxygène pendant 5 jours**.**

DCO : Demande chimique en oxygène.

DRX : Diffraction des rayons X.

E.D: Eau distillée.

EDTA : Ethylène Diamine TétrAcétique.

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*……..***14***
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]* **…….…17**
Figure.III.1. *Les coquilles d'œufs après le séchage et broyage*……..…….**30**
Figure.III.2. *Variation du* pH_{final} *en fonction du* $pH_{initial}$……..……..***32***
Figure.III.3*. Distribution granulométrique du charbon actif élaboré à partir des coquilles d'œufs*…….……..***33***
Figure.III.4. *Paramètres granulométriques caractéristiques du charbon actif élaboré à partir des coquilles d'œufs*.....***34***
Figure.IV.1. *Localisation de la station du traitement de BBA…*……...……***39***
Figure.IV.2*. Effet des facteurs principaux et leurs interactions*……..……..***42***
Figure.IV.3. *Dépendance de la réponse réelle en fonction de la réponse prédite*.....***43***
Figure.IV.4*. Diagramme de dispersion des résidus*.....***44***
Figure.IV.5*. Diagramme de dispersion des résidus*……..***45***
Figure.IV.6. *Diagramme des effets principaux pour la quantité de matière adsorbée*……..***46***
Figure.IV.7*. Diagramme des effets principaux pour l'adsorption*……...……..***47***
Figure.IV.8. *Diagrammes de surfaces pour l'adsorption*……..***48***
Figure.IV.9*. Effet des facteurs principaux et leurs interactions*……...……***52***
Figure.IV.10*. Dépendance de la réponse réelle en fonction de la réponse prédite*……..***53***
Figure.IV.11. *Diagramme de dispersion des résidus*……...……***53***
Figure.IV.12*. Diagramme de dispersion des résidus*……...……..***54***
Figure IV.13. *Diagramme des effets principaux pour la quantité de matière adsorbée*…...***54***
Figure IV.14. Diagramme des effets principaux pour l'adsorption……..…..***56***
Figure IV.15. Diagrammes de surfaces pour l'adsorption……..…..***57***
Figure V.1 : *Sac de filtration (2 g de charbon adsorbant)*……***58***
Figure V.2 : Évolution de la décoloration de la solution en présence du sachet adsorbants.***59***
Figure V.2 : Observation visuelle de l'eau avant traitement……...……...***60***
Figure V.3 : Observation visuelle de l'eau a près traitement par les sachets adsorbants…..***63***
Figure V.4 : Disque adsorbant élaboré à l'aide d'un liant à base d'amidon……..***64***
Figure V.5 : Présentation du disque adsorbant élaboré à base d'alginate de sodium après séchage……...……***64***
Figure V.6 : Aspect du disque adsorbant à base de gomme xanthane après séchage…..…...***65***
Figure V.7 : Essai des disques adsorbants en milieu aqueux…….....***66***

LISTE DES TABLEAUX

Tableau.II.1. *Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique* ***.....14***

Tableau.II.2*. Les modèles appliqués de la cinétique d'adsorption****.....16***

Tableau.II.3. *Caractéristiques des principaux adsorbants industriels* ***.....19***

Tableau.III.1*. Le rendement du charbon actif****.....31***

Tableau.III.2. *Capacité d'adsorption : indices d'iode et de bleu de méthylène****.....36***

Tableau.III.3. *Résultat d'indices de Boehm****.....37***

Tableau.IV.1. *Facteurs choisis pour l'expérience****.....40***

Tableau.IV.2*. Essais et réponses du plan box-Behnken****.....41***

Tableau.IV.3. *ANOVA pour validation du modèle****.....44***

Tableau.IV.4. *Facteurs choisis pour l'expérience****.....50***

Tableau.IV.5. *Essais et réponses du plan box-Behnken****.....51***

Tableau.IV.6. *ANOVA pour validation du modèle****.....54***

Tableau.V.1. *Résultats du titrage avant et après traitement****.....61***

Tableau.V.2. *Caractéristiques physico-chimiques de l'eau avant traitement****.....61***

Tableau.V.3. *Résultats des analyses physico-chimiques avant traitement****.....62***

INTRODCUTION GENERALE

Introduction

L'eau constitue une ressource naturelle essentielle à la vie et au développement des activités humaines. Elle intervient dans de nombreux secteurs tels que l'alimentation, l'agriculture, l'industrie et les services. Cependant, l'accroissement démographique, l'urbanisation rapide et le développement industriel ont entraîné une augmentation significative de la consommation d'eau ainsi que de la production des eaux usées. Le rejet de ces effluents dans l'environnement sans traitement adéquat représente une source importante de pollution, susceptible d'altérer les écosystèmes aquatiques et de compromettre la santé publique.

Parmi les différentes catégories d'eaux usées, les effluents industriels sont particulièrement préoccupants en raison de leur forte charge en matières organiques, en substances chimiques et en divers polluants difficiles à éliminer. Face à cette situation, le développement de procédés de traitement performants, économiques et respectueux de l'environnement constitue un enjeu majeur pour la préservation des ressources hydriques.

L'adsorption est reconnue comme l'une des techniques les plus efficaces pour l'élimination des polluants présents dans les eaux usées. Cette méthode présente de nombreux avantages, notamment sa simplicité de mise en œuvre, son efficacité élevée et sa capacité à traiter une large gamme de contaminants. Parmi les matériaux adsorbants utilisés, le charbon actif occupe une place privilégiée grâce à sa grande surface spécifique, sa porosité développée et ses excellentes propriétés de rétention.

Dans une perspective de développement durable et de valorisation des déchets agroalimentaires, l'utilisation de matières premières naturelles et peu coûteuses pour la production de charbon actif suscite un intérêt croissant. Les coquilles d'œufs, générées en grande quantité et souvent considérées comme des déchets, représentent une ressource potentielle pour l'élaboration de matériaux adsorbants performants destinés au traitement des eaux polluées.

Le présent travail a pour objectif la préparation et la caractérisation d'un charbon actif élaboré à partir de coquilles d'œufs, ainsi que l'évaluation de ses performances dans l'élimination de la pollution organique des eaux usées industrielles. Une optimisation des conditions opératoires a également été réalisée à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences afin de déterminer les paramètres influençant l'efficacité du procédé

d’adsorption. Enfin, une démarche de valorisation du matériau élaboré a été entreprise par la conception de supports adsorbants innovants destinés au traitement de l’eau.

Afin d’atteindre les objectifs fixés dans cette étude, le présent mémoire est structuré en deux parties complémentaires comprenant cinq chapitres.

La première partie, consacrée à la synthèse bibliographique, regroupe deux chapitres. Le premier chapitre présente les généralités relatives aux eaux usées, notamment leurs origines, leur composition ainsi que leurs principales caractéristiques physico-chimiques et biologiques. Le deuxième chapitre est dédié aux phénomènes d’adsorption et aux matériaux adsorbants. Il aborde les mécanismes d’adsorption, les facteurs influençant le procédé, les modèles d’équilibre et de cinétique, ainsi que les méthodes d’élaboration et de caractérisation des charbons actifs.

La deuxième partie est consacrée à l’étude expérimentale. Le troisième chapitre décrit les différentes étapes de préparation du charbon actif à partir des coquilles d’œufs ainsi que les méthodes de caractérisation mises en œuvre pour évaluer ses propriétés physico-chimiques et texturales. Le quatrième chapitre présente les résultats relatifs au traitement des eaux usées industrielles par adsorption sur le charbon actif élaboré et à l’optimisation des conditions opératoires par la méthodologie des plans d’expériences. Enfin, le cinquième chapitre est consacré à la valorisation du matériau adsorbant à travers le développement de sachets filtrants et de disques adsorbants destinés au traitement de l’eau.

Le mémoire s’achève par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives envisageables pour la poursuite de ce travail.

PREMIERE PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Contexte général et problématique

Les eaux usées contiennent divers polluants susceptibles de constituer de graves menaces pour l'environnement et la santé humaine, leur rejet direct dans la nature pouvant entraîner des perturbations écologiques et la propagation de maladies. D'où la nécessité urgente de les traiter dans des stations spécialisées, où des procédés rigoureux sont mis en œuvre pour éliminer autant que possible ces polluants, garantissant ainsi le respect des normes en vigueur en matière de qualité des eaux usées et limitant les risques sanitaires et environnementaux associés. **[1]**

*I.2.*Définition des eaux usées

Les eaux usées urbaines (ERU) sont définies comme des eaux contenant divers polluants, solubles ou non solubles, provenant principalement de l'activité humaine. Ces eaux constituent généralement un mélange de substances polluantes, qu'elles soient en suspension ou dissoutes, présentes dans les eaux utilisées à des fins domestiques ou industrielles. Dans cette optique, le terme « eaux usées » désigne un large éventail d'eaux d'origines diverses qui ont perdu leur pureté et leurs propriétés naturelles. **[2]**

I.3. Origines des eaux usées

Selon Rodier (2005), les eaux usées urbaines sont des eaux domestiques, industrielles ou agricoles, parfois mélangées à des eaux de pluie et à des eaux de ruissellement, et contenant des matières en suspension organiques et minérales. **[2]**

I.3.1. Les eaux usées domestiques

Les eaux usées domestiques, issues des activités quotidiennes, constituent un vecteur majeur de pollution organique. Elles se divisent en :

Eaux domestiques : provenant des salles de bains et des cuisines, elles contiennent diverses matières organiques (telles que des restes alimentaires et des huiles) ainsi que des détergents comprenant des substances chimiques pouvant présenter un danger pour l'environnement et la santé, en particulier lorsqu'elles sont mélangées aux eaux des toilettes, où des réactions chimiques nocives peuvent se produire.

Eaux usées (eaux de toilettes) : chargées en matières organiques azotées et en micro-organismes fécaux.

La pollution quotidienne par personne (150–200 litres d'eau) est estimée comme suit :

- 70–90 grammes de matières en suspension
- 60 à 70 grammes de matières organiques
- 15 à 17 grammes de composés azotés
- 4 grammes de phosphore.
- Des milliards de micro-organismes pour 100 ml. **[3]**

I.3.2. Les eaux usées industrielles

Elles se caractérisent par leur composition variée et leurs propriétés qui varient en fonction du type d'activité industrielle. Elles contiennent non seulement des substances organiques, azotées et phosphorées, mais aussi divers composés chimiques et métaux. Selon leur origine, elles peuvent contenir :

Des graisses (dans l'industrie alimentaire) ;

Des hydrocarbures (dans l'industrie pétrolière) ;

Des métaux lourds (dans les industries métallurgiques) ;

Des acides, des bases et divers produits chimiques (dans les industries chimiques et le tannage) ;

De l'eau à haute température (dans les systèmes de refroidissement industriels) ;

Des matières radioactives (dans certaines industries spécialisées telles que le secteur de l'énergie nucléaire). **[4]**

I.3.3. Les eaux usées agricoles

Il s'agit d'eaux provenant principalement du drainage des champs agricoles et du nettoyage des élevages. Elles se composent d'un mélange de matières assez biodégradables. Elle peut toutefois parfois contenir des concentrations élevées de pesticides et d'engrais chimiques. Parmi les principaux paramètres à surveiller figurent l'azote sous forme de nitrates, les phosphates, ainsi que les matières organiques. **[5]**

I.3.4. Les eaux usées urbaine

Les eaux usées urbaines proviennent de plusieurs sources, notamment les eaux de ruissellement issues des précipitations et du nettoyage des routes, ainsi que les eaux domestiques telles que celles utilisées dans la cuisine et pour le nettoyage, sans oublier les résidus d'activités artisanales provenant des petites entreprises.

Les eaux de pluie en milieu urbain se caractérisent par une teneur notable en métaux lourds et en matières organiques, principalement due à l'impact de la circulation routière. **[6]**

I.4. Composition des eaux usées

Les paramètres de l'eau servent à déterminer et à caractériser sa composition physique, chimique et biologique, ce qui permet d'évaluer sa qualité et son degré de pollution.

I.4.1. Les micro-organismes

Les micro-organismes, classés du plus petit au plus grand, comprennent : les virus, puis les bactéries, les protozoaires et enfin les vers parasites (helminthes). La plupart d'entre eux proviennent de sources fécales ; c'est pourquoi on distingue les organismes naturels présents dans l'intestin (flore intestinale) des micro-organismes pathogènes. **[7]**

I.4.2. Les éléments traces, minéraux ou organiques

Les micropolluants, qu'ils soient organiques ou inorganiques, proviennent de sources de pollution multiples et complexes, et sont présents en quantités infimes dans les eaux usées. Lors de la réutilisation de ces eaux après traitement, l'ingestion est considérée comme la principale voie de transmission de la pollution, tandis que la contamination indirecte reste la plus préoccupante. **[8]**

I.4.3. Substances nutritives

Les nutriments comptent parmi les principaux composants des eaux usées ; présents en quantités importantes, ils jouent un rôle essentiel dans l'évaluation de la qualité de ces eaux et de leur réutilisabilité, notamment dans le domaine agricole. Parmi les plus importants, on trouve l'azote et le phosphore. L'azote se présente sous différentes formes, telles que l'ammonium, les nitrites et les nitrates, et il est responsable de la croissance des algues, ce qui nécessite de réduire sa concentration avant le rejet des eaux. Quant au nitrite, il est considéré comme toxique pour les organismes aquatiques, même à de faibles concentrations, tandis que le nitrate est moins toxique mais contribue au phénomène d'eutrophisation. Le phosphore est également un élément important résultant de l'activité humaine et de l'utilisation de détergents, et il contribue lui aussi à la croissance des algues. **[9]**

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

Il s'agit de particules solides extrêmement fines, souvent visibles à l'œil nu. En théorie, elles sont insolubles et ne se trouvent pas à l'état colloïdal. Ces particules augmentent la turbidité de l'eau, réduisent la transmission de la lumière et diminuent la teneur en oxygène

dissous, ce qui entrave la croissance des organismes aquatiques. **[10]**

I.5. Les caractéristiques des eaux usées

I.5.1. Les caractéristiques des eaux usées

I.5.1.1. Goût

Le goût peut être considéré comme l'ensemble des sensations qui englobent le goût, l'odeur et la perception chimique commune lorsque la nourriture ou la boisson se trouve dans la bouche. Le goût de l'eau potable doit être agréable et acceptable. Un goût désagréable dans les eaux de surface est souvent dû à la présence d'algues, de champignons et de substances chimiques, et peut parfois présenter un goût métallique dû aux sels de fer. **[11]**

I.5.1.2. Odeur

Un goût désagréable peut être dû à la prolifération temporaire de certains micro-organismes ou à une contamination par des matières organiques chlorées. De même, toute odeur est un signe de contamination ou de présence de matières organiques en cours de décomposition. **[10]**

I.5.1.3. Couleur

La couleur de l'eau est considérée comme un indicateur essentiel de sa qualité. Le guide fait la distinction entre la couleur apparente (qui tient compte de l'effet des matières en suspension et dissoutes) et la couleur réelle (qui reflète uniquement les matières dissoutes après filtration de l'eau). Cette couleur est principalement influencée par la présence de carbone organique, qui lui confère une teinte brune, ainsi que par les matières solides totales. L'importance de la surveillance de la couleur réside dans son effet direct sur la clarté de l'eau et la capacité de la lumière à la traverser, ainsi que dans son rôle dans l'élévation de la température des eaux de surface, ce qui modifie la nature des couches thermiques de la masse d'eau. **[12]**

I.5.2. Paramètres physiques

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

Le pH est considéré comme l'un des indicateurs fondamentaux du traitement de l'eau, en particulier dans les processus biologiques ; en effet, les micro-organismes responsables de la désinfection ont besoin d'une plage précise et bien définie de concentration en ions hydrogène pour garantir leur activité et leur croissance de manière optimale.

Son influence peut être résumée comme suit :

Activité biologique : la plupart des micro-organismes se développent dans des milieux proches de l'équilibre, la plage idéale pour leur activité biologique se situant généralement entre 6,5 et

8,5.

Effet chimique : le pH joue un rôle central dans le contrôle du comportement des autres éléments présents dans l'eau, en particulier les ions métalliques ; il influence directement leur solubilité et leur mobilité dans la solution, ce qui entraîne nécessairement une augmentation ou une diminution de leur toxicité.

Traitement de l'eau : le contrôle du pH est un facteur déterminant pour la réussite du traitement des eaux usées et pour favoriser la prolifération bactérienne utile aux processus de traitement. **[13]**

I.5.2.2. Température

La température est un facteur essentiel qui influe directement sur l'activité des micro-organismes ; elle joue également un rôle important dans la quantité d'oxygène disponible nécessaire aux processus d'auto-épuration de l'eau. Bien que ce facteur puisse être négligé dans les réseaux d'assainissement urbains, il devient indispensable pour garantir le bon fonctionnement de certaines installations de traitement, notamment les bassins de déshuilage. Par conséquent, la température de l'eau ne doit pas dépasser 30 °C pour garantir l'efficacité de ces installations. **[5]**

I.5.2.3. La conductivité électrique (CE)

Elle exprime la capacité de l'eau à conduire le courant électrique, une propriété qui dépend de la présence d'ions et de la concentration en sels dissous, tous les types d'ions contribuant à ce processus. La salinité est définie comme la quantité de sels minéraux dissous dans la solution. Plus la proportion de ces sels est élevée, plus la conduction du courant électrique est facilitée, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité. Cette propriété est mesurée par la méthode électrolytique, conformément à la norme NF T 90-031. **[14]**

I.5.2.4. La turbidité

La turbidité est l'un des paramètres physiques fondamentaux permettant d'évaluer la qualité de l'eau ; elle exprime la concentration en matières en suspension dans l'eau, qu'elles soient d'origine organique ou minérale, et qui influent directement sur sa clarté et sa transparence. Cette propriété est mesurée selon des unités standardisées approuvées par l'ASTM, notamment les NTU, FTU et JTU, qui sont proches les unes des autres en termes d'indication du niveau de turbidité. **[5]**

I.5.2.5. Matières en suspension (MES)

Les matières en suspension comprennent tous les composés minéraux et organiques

insolubles dans l'eau, don't les concentrations varient en fonction des fluctuations saisonnières et des régimes d'écoulement. Ces particules affectent la transparence de l'eau, réduisant ainsi la pénétration de la lumière et limitant l'activité photosynthétique des organismes aquatiques. Elles peuvent également entraver la circulation de l'oxygène et nuire à la respiration des poissons, ce qui affecte l'équilibre écologique des écosystèmes aquatiques. De plus, les matières en suspension ont la capacité d'absorber et de transporter de grandes quantités de polluants dangereux, notamment des métaux lourds, des pesticides agricoles, des huiles minérales et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les concentrations de ces substances sont généralement exprimées en milligrammes par litre (mg/L). **[15]**

I.5.3. Paramètres chimiques

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

La demande chimique en oxygène (DCO) correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder toutes les substances oxydables présentes dans l'eau, qu'elles soient biodégradables ou non. Cet indicateur constitue un outil d'estimation précis de la teneur en substances organiques et inorganiques oxydables dans l'échantillon d'eau.

Pour effectuer la mesure, l'échantillon est soumis à un traitement thermique pendant deux heures en présence d'un oxydant puissant, le dichromate de potassium, les substances organiques oxydables réduisant les ions dichromate (Cr^{6+}) en ions chrome (Cr^{3+}). La réaction est facilitée par l'ajout de sel d'argent comme catalyseur et de sel de mercure pour fixer les ions interférents susceptibles d'affecter la précision. Ce protocole est mis en œuvre conformément à la norme française NFT 90-101 en utilisant la méthode d'analyse spectroscopique, afin de garantir une mesure précise et fiable. **[16]**

I.5.3.2. Demande biochimique en oxygène (DBO)

Cette valeur correspond à la quantité d'oxygène nécessaire à la décomposition des matières organiques présentes dans les eaux usées par le biais d'un processus d'oxydation auquel participent les bactéries. Une grande partie de la pollution est souvent éliminée en cinq jours, puis la consommation d'oxygène diminue nettement après cette période. C'est pourquoi on utilise la demande biochimique en oxygène sur cinq jours (DBO_5), qui est déterminée après incubation de l'échantillon à 20 °C et à l'abri de la lumière.

D'un point de vue pratique, cet indicateur sert à évaluer la charge du milieu en matières biodégradables et à mesurer sa capacité d'autoépuration. Il aide également à déterminer la quantité maximale de polluants qu'il peut absorber, notamment lors des étapes de traitement primaire dans les stations d'épuration. **[5]**

I.5.3.3. Le carbone organique total (COT)

La quantité de matière organique présente dans l'eau peut être estimée en mesurant le carbone organique total (COT), qui s'exprime en mg/l. Ses valeurs dans les eaux de surface varient généralement entre 2 et 10 mg/l. Le terme « carbone organique dissous » (COD) est également utilisé pour désigner la fraction dissoute de celui-ci. **[10]**

I.6. Conclusion

En conclusion de ce chapitre, on peut affirmer que l'étude des eaux usées a permis d'identifier leurs différentes caractéristiques physiques, chimiques et biologiques, ainsi que leurs multiples sources de pollution. Cette diversité de caractéristiques impose de choisir des méthodes de traitement adaptées et efficaces, afin de réduire leurs effets négatifs sur l'environnement. Par conséquent, une bonne compréhension de la nature de ces eaux constitue une étape fondamentale dans tout processus visant à améliorer la qualité de l'eau et à protéger les ressources en eau.

Références :

[1] Bali, M. (2024). *Traitement des eaux usées*. Cours de Licence, Institut Supérieur des Sciences et Techniques des Eaux, Université de Gabès, Tunisie. Hal-04838747v2.

[2] Bekkari, N. (2020). Etude et suivi de procédé d'épuration des eaux usées sous climat aride (simulation par l'application des méthodes d'intelligence artificielle) cas de la station d'épuration de Touggourt [Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah – Ouargla].

[3] Nafaa, D. (2019). Stratégie de mobilisation des ressources en eau non conventionnelle Approche méthodologique Etude prospective du cas des eaux usées épurées de la ville d'Annaba [Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba].

[4] Metahri, M. S. (2012). Élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou [Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou].

[5] Rokbane, A. (2023). Epuration des Eaux Usées par Filtre Planté (Phytoépuration) et Réutilisation pour l'Irrigation. Application à la Ville d'Ouled Djellal [Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra].

[6] H. Roques Fondements théoriques du traitement biologique des eaux. Volume I. Technique et Documentation, Paris, (1979).

[7] 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).

[8] 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.

[9] 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.

[10] Ayat, A. (2022). Biomatériaux et leurs applications comme coagulants/floculants dans le traitement des eaux usées [Thèse de doctorat, Université de Constantine 3 Salah Boubnider]

[11] J. Rodier et coll., L'analyse de l'eau (eaux naturelles- eaux résiduaires- eau de mer), 8éme édition, Dunod,(2005), Paris.

[12] DataStream Initiative. (2025). Guide de surveillance de la qualité de l'eau. DataStream.org.

[13] Khaldi, H. (2018). Étude de possibilité d'épuration des eaux usées par un mélange Boues- micro-algues. Cas de la Station d'Épuration de Tiaret (Algérie) [Thèse de doctorat, Université Ibn Khaldoune –Tiaret].

[14] Rejsek F., (2002), Analyse des eaux aspects réglementaires et techniques, Éd. CRDP, Aquitaine, France.

[15] 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.

[16] Abour, F. (2021). Optimisation, traitement et qualité des eaux usées épurées (éléments nutritifs, boues et métaux lourds) et impact de leur réutilisation dans l'environnement. Cas de la STEP d'El-Allélick (Annaba), N.E Algérien [Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba].

II.1. Introduction

La pollution des eaux constitue un problème environnemental majeur lié au développement des activités industrielles, agricoles et domestiques. Les effluents générés contiennent de nombreux polluants susceptibles d'altérer la qualité des ressources hydriques et de perturber les écosystèmes aquatiques. Face à cette situation, la mise en œuvre de procédés de traitement efficaces est devenue indispensable afin de réduire la charge polluante avant le rejet ou la réutilisation des eaux usées.

Parmi les différentes techniques de traitement, l'adsorption est largement utilisée en raison de sa simplicité, de son efficacité et de son faible coût. Ce procédé repose sur la fixation des polluants à la surface d'un matériau adsorbant, permettant leur élimination de la phase liquide. Le charbon actif est particulièrement apprécié grâce à sa grande surface spécifique et à sa forte capacité d'adsorption. [1] Ce chapitre présente les principes fondamentaux de l'adsorption ainsi que les caractéristiques des principaux matériaux adsorbants utilisés dans le traitement des effluents.

II.2. Adsorption

L'adsorption est l'un des phénomènes physiques fondamentaux qui a suscité un vif intérêt dans le monde scientifique, en raison de son rôle essentiel dans de nombreuses applications industrielles et environnementales, notamment dans le traitement des eaux usées (effluents). Ce processus repose sur l'interaction des particules polluantes avec la surface des matériaux adsorbants, dont l'efficacité dépend fortement des propriétés de ces derniers, notamment de leur structure poreuse et de la distribution de la taille de leurs pores.

Alors que les pores fins se caractérisent par leur grande capacité à retenir les polluants par le mécanisme de remplissage des pores, les pores moyens contribuent à l'adsorption superficielle et à la condensation capillaire, tandis que les pores larges jouent un rôle dans la facilitation du transport des particules au sein de la structure poreuse. Dans cette optique, la compréhension de ces propriétés est un facteur essentiel pour améliorer et développer les techniques d'adsorption dans le domaine de la purification et du traitement de l'eau. [2]

II.3. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se caractérise par une

variation de la concentration d'une substance au niveau de l'interface entre deux phases non miscibles. L'adsorption diffère de l'absorption, cette dernière se produisant à l'intérieur du volume de la matière, tandis que l'adsorption se limite uniquement à sa surface. Il existe cinq types principaux d'interfaces en fonction de la nature des phases en contact, à savoir : gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide et solide/solide. Dans chaque cas, on peut également distinguer les phases pures des phases constituant des mélanges. La présente étude s'intéresse principalement au phénomène d'adsorption à l'interface liquide/solide, c'est-à-dire à l'adsorption de liquides, qu'ils soient purs ou sous forme de mélanges, par des solides qui sont le plus souvent des phases pures. [3]

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 les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont de nature électro-statique, on parle de physisorption. La physisorption est un phénomène courant résultant des forces de van der Waals, qui se produit dès qu'un gaz (l'adsorbat) entre en contact avec la surface d'un solide (l'adsorbant), que ce soit dans le cas de monocouches ou de couches moléculaires plus importantes, où se forment entre elles des liaisons faibles telles que les liaisons hydrogène, de manière similaire au phénomène de liquéfaction.

L'adsorption physique se produit dans des systèmes gaz-solide ou gaz-liquide lorsque les conditions de pression et de température sont appropriées. Ce type d'adsorption se caractérise par sa rapidité et son caractère réversible, c'est-à-dire que la substance adsorbée peut être facilement éliminée et le système ramené à son état d'origine. [4]

II.3.1.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

L'adsorption chimique, également appelée chimisorption, est un phénomène irréversible, en raison de la formation de liaisons covalentes fortes entre les atomes de la surface du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption nécessite une énergie d'attraction élevée, ce qui contribue à une adsorption chimique efficace et forte. [5]

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.

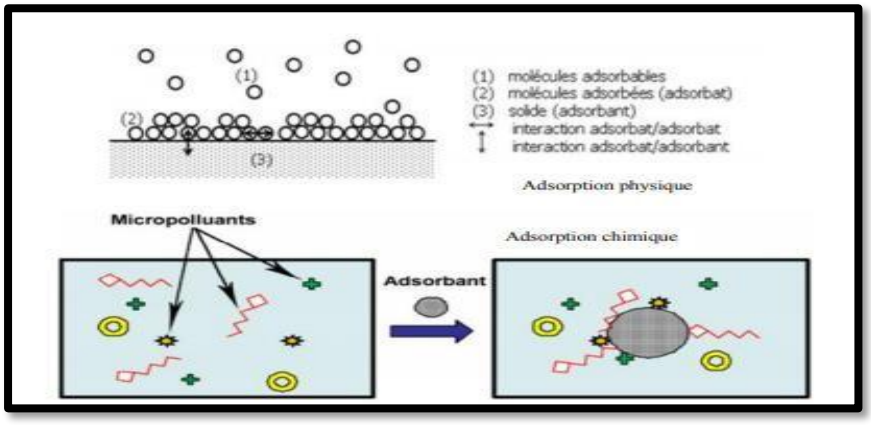


Figure II.1. *Adsorption physique et chimique.* [6]

Tableau II.1. *Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.* [7]

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 enjeu	*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 permet d'étudier la vitesse de fixation des molécules sur un adsorbant au cours du temps et constitue un élément clé pour évaluer les performances et concevoir les systèmes d'adsorption. Pour analyser les mécanismes d'adsorption et la

nature des interactions mises en jeu, plusieurs modèles cinétiques sont couramment utilisés, notamment les modèles de quasi-premier ordre, de quasi-deuxième ordre, d'Elovich et de diffusion intra-particulaire. [8]

Ces modèles ont été utilisés pour déduire le mécanisme d'adsorption et en comprendre la nature ; leurs formules mathématiques sont présentées dans le **tableau II.2**

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

Modèles	***Équations***	***Les paramètres***
Pseudo première ordre	$Q_t = q_e(1 - e^{-Kt})$	***K:*** *constante de vitesse pour une cinétique du peusdo-premiére 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).*
Pseudo second ordre	$Q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t}$	***K2****: constante cinétique du pseudo seconde- ordre (g/mg.min).*
Elovich	$Q_t = \frac{\ln(1 * \alpha * \beta * t)}{\beta}$	***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.*
Diffusion intra-particulaire	$Q_{t=K_p} t^{1/2} + c$	***Kp:*** *la constante de vitesse intra-particulaire en* ($mg/g.min^{1/2}$)*.* ***Qt:*** *la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).*

II.5. Mécanisme de l'adsorption

Le phénomène de sorption est considéré comme un processus dynamique se produisant à l'interface, résultant essentiellement des interactions entre les molécules de la phase liquide ou gazeuse (adsorbat) et la couche superficielle du solide (adsorbant). D'un point de vue physique, les molécules ou atomes situés à la surface externe subissent un déséquilibre dans le bilan des forces d'attraction qui les entourent par rapport à celles présentes en profondeur dans le matériau, ce qui génère une énergie libre de surface et des forces résiduelles (Residual forces) dirigées vers l'extérieur. Dès que les molécules dynamiques de la substance à éliminer s'approchent et se concentrent sur cette surface, ces forces sont saturées et l'énergie de surface est neutralisée, ce qui constitue le principe fondamental du processus d'adsorption. [9] La **figure II.2** illustre le mécanisme et les étapes du transfert de la substance adsorbée

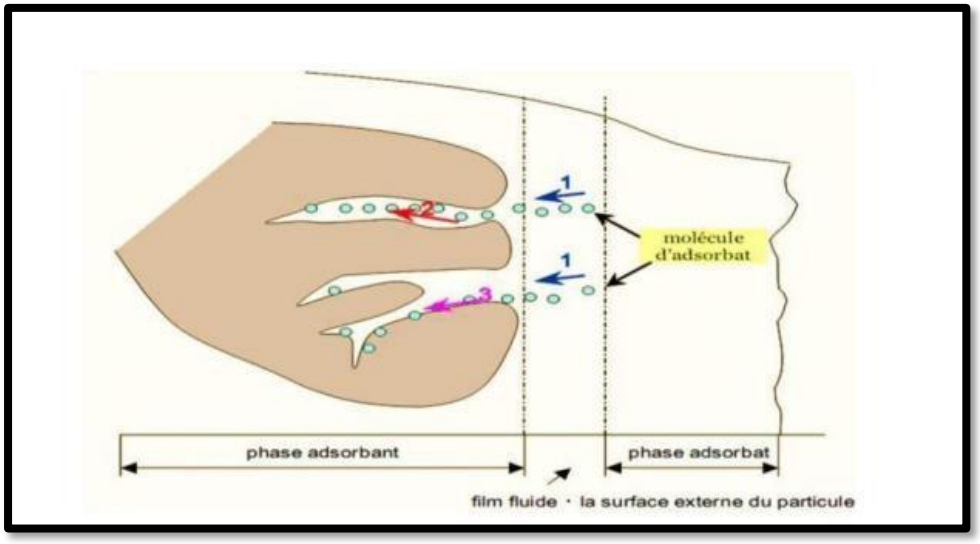


Figure II.2. *Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain :*
1 – diffusion externe; 2 – diffusion interne (dans les pores); 3 – diffusion de surface. [10]

II.6. Paramètres de l'adsorption

L'adsorption est définie comme un processus de répartition et de transfert d'une substance chimique (l'adsorbant) entre une solution aqueuse (le solvant) et une phase solide. Ce phénomène repose sur trois variables fondamentales : le support (solide), la substance adsorbée et la solution ; ce qui constitue un système ternaire (Ternary system) comprenant trois composants, chacun présentant des propriétés structurales et physico-chimiques uniques. Par conséquent, l'étude des phénomènes d'adsorption doit nécessairement prendre en compte les différentes interactions existant au sein de ce

système ternaire. [11]

II.7. L'isotherme d'adsorption

Les courbes d'adsorption isothermes à l'équilibre constituent un outil essentiel et déterminant pour explorer et comprendre en profondeur les mécanismes du processus d'adsorption. Dans le contexte des systèmes d'interaction entre les solides et les liquides, les modèles de Langmuir et de Frundlich apparaissent comme les plus courants et les plus utilisés.

Modèle de Langmuir : il est principalement utilisé pour calculer la capacité maximale d'adsorption, qui suppose la formation d'une couche monomoléculaire continue recouvrant entièrement la surface du support d'adsorption.

Modèle de Frundlich : il est utilisé pour évaluer et estimer la force de liaison du soluté et son attraction vers la surface du matériau adsorbant.

Sur la base de ce qui précède, une compréhension précise des caractéristiques d'équilibre entre les deux phases (substance adsorbée et support d'adsorption) se répercute directement sur l'efficacité de l'ingénierie et de la conception des unités d'adsorption, ainsi que sur la détermination précise de leurs dimensions opérationnelles. Dans cette optique, il devient indispensable de mesurer la capacité de l'adsorbant à extraire et à séparer les différents composants du mélange ; la capacité d'adsorption est calculée à partir de la relation mathématique suivante[12] :

$$Q = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \qquad \textbf{(II-1)}$$

Sachant que :

- Q: Capacité d'adsorption du support (mg/g).
- C_0: Concentration initiale du substrat (mg/L) à l'instant t = 0.
- : 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

Le processus de séparation des composants d'un mélange à l'aide de matériaux repose sur leur grande capacité à retenir les molécules à des degrés divers, en raison de la différence d'intensité des liaisons chimiques ou physiques qui se forment entre la surface

solide et les substances à séparer, en fonction de leur nature moléculaire.

En théorie, tous les corps solides peuvent être considérés comme des matériaux, mais leur application pratique et industrielle se limite uniquement aux matériaux qui se caractérisent par une surface spécifique très élevée (surface disponible par rapport à la masse).

Caractéristiques structurelles des matériaux adsorbants industriels :

Surface spécifique : la surface spécifique des matériaux utilisés industriellement dépasse généralement 100 $m^2 \cdot g^{-1}$, et peut parfois atteindre plusieurs milliers de mètres carrés par gramme.

Structure des pores (selon la classification de l'IUPAC) : pour que ces matériaux atteignent ces surfaces considérables, ils doivent présenter une structure poreuse fine, qui se divise en :

- Matériaux microporeux : le diamètre de leurs pores est inférieur à 2 nm.
- Matériaux mésoporeux : le diamètre de leurs pores est compris entre 2 nm et 50 nm.

Les Matériaux les plus couramment utilisés dans l'industrie :

- Charbon actif : largement utilisé pour la purification de l'eau et des gaz.
- Zéolithes : elles comprennent les tamis moléculaires et sont utilisées pour la séparation de haute précision.
- Gels de silice : connus pour leur grande capacité d'absorption de l'humidité.
- Argiles activées : largement utilisées dans le raffinage et la filtration des huiles.
- Alumines activées : utilisées pour le séchage des gaz chauds et des fluides de refroidissement.[13]

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont regroupés dans le **tableau II.3** :

Tableau II.3. *Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [14].*

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

II.10. Fabrication du charbon actif

Les procédés industriels de production de charbon actif (CA) comprennent deux étapes principales : la décomposition thermique (carbonisation) et l'activation physique ou chimique.

II.10.1. Carbonisation

La carbonisation est définie comme un processus de pyrolyse des matériaux riches en carbone, qui se déroule en l'absence d'oxygène et sous un flux continu de gaz inerte, dans le but d'éliminer les composants non carbonés et de concentrer la teneur en carbone du matériau. Ce processus se déroule généralement dans une plage de température comprise entre 600 et 800 °C, et peut faire appel à certains sels minéraux pour favoriser le développement de la structure interne du matériau.

Les premiers traits de la structure microscopique commencent à se former à partir d'environ 500 °C, mais les pores résultants à ce stade restent occupés par divers composés et produits de décomposition thermique. C'est pourquoi le processus de carbonisation est souvent réalisé à une vitesse de chauffage appropriée permettant de réduire la durée de contact du matériau carbonisé avec les composés volatils issus de la décomposition.

Malgré l'importance de la carbonisation dans la formation de la structure carbonée initiale, elle ne conduit pas à elle seule à la production de matériaux à haute capacité d'adsorption, en raison du développement limité de la structure poreuse obtenue. Ainsi, les matériaux obtenus après carbonisation ne présentent qu'une porosité initiale, ce qui nécessite de les soumettre ultérieurement à un processus d'activation visant à améliorer leurs propriétés de surface et à augmenter leur efficacité d'adsorption. [15]

II.10.2. Activation

Le processus d'activation contribue à améliorer et à développer la structure poreuse

du matériau, en éliminant les résines qui obstruent les pores, ainsi qu'en formant des groupes fonctionnels de surface, souvent de nature oxydante, qui jouent un rôle important dans les interactions entre la surface solide et les molécules adsorbées. L'activation peut être réalisée par des moyens physiques ou chimiques**.**

II.10.2.1. L'activation physique

Le processus d'activation contribue à l'élargissement des pores existants et à la formation de nouveaux pores au sein de la structure du charbon actif. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 800 et 1 000 °C, à l'aide de gaz à faible pouvoir oxydant tels que l'air, la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou un mélange de ceux-ci.

Les propriétés adsorbantes finales du charbon actif dépendent de plusieurs facteurs, notamment le type et la concentration du gaz utilisé, la température, la durée de l'activation, ainsi que la nature et la quantité des matières minérales présentes dans le charbon, et le type d'additifs inorganiques utilisés au cours du processus.

Au cours de l'activation, les atomes de carbone insaturés formés pendant la phase de carbonisation réagissent avec certains éléments tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le soufre, ce qui entraîne l'apparition de différents groupes fonctionnels à la surface du charbon actif. [15]

II.10.2.2. L'activation chimique

L'activation chimique est l'une des principales méthodes utilisées pour la préparation du charbon actif ; elle consiste à imprégner la matière première d'agents chimiques oxydants et/ou déshydratants, tels que l'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'hydroxyde de sodium. Après la phase d'imprégnation, la matière est soumise à une décomposition thermique dans une plage de température comprise entre 400 et 800 °C sous atmosphère inerte, puis lavée pour éliminer les résidus de réactifs chimiques et séchée pour obtenir le charbon actif. Cette méthode présente l'avantage de permettre la réalisation des opérations de carbonisation et d'activation en une seule étape.

Le taux d'imprégnation de la matière première par l'agent chimique influe directement sur le développement de la structure poreuse finale du charbon actif. À l'issue du processus d'activation, le charbon acquiert une structure poreuse à distribution multiple, caractérisée par la présence de pores de formes et de dimensions variées. La nature de la distribution poreuse est également influencée à la fois par les propriétés de la matière première et par les conditions d'activation utilisées, ce qui entraîne une variation des propriétés physiques et

chimiques du charbon actif, même lorsque l'on utilise la même matière première. [16]

II.11. Caractérisation du charbon actif

II.11.1. Caractérisation chimique

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

Le pH correspondant à l'absence de charge superficielle (pHpzc) est l'un des paramètres physico-chimiques importants pour la caractérisation des matériaux adsorbants et l'étude de leurs propriétés d'adsorption, en particulier dans les systèmes régis par des forces électrostatiques. Ce paramètre désigne l'état dans lequel la charge nette à la surface du matériau adsorbant est égale à zéro, ce qui permet de déterminer le caractère acide ou basique du charbon actif et de comprendre la variation de sa charge superficielle en fonction de la variation du pH du milieu aqueux. [17]

Le pH_{pzc} (pH ou point charge nulle) est déterminé par le point où la courbe pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$ intercepte la ligne droite de $pH_{final} = pH_{initial}$. [18]

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

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) peut être utilisée pour déterminer les groupes fonctionnels de surface et la structure chimique du charbon actif. Cette technique repose sur l'étude des vibrations qui se produisent au sein des atomes et des groupes fonctionnels constituant la matière. Lorsqu'elle est exposée à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de ses fréquences vibratoires naturelles, une interaction résonante se produit, entraînant l'absorption de l'énergie émise par le rayonnement. Les liaisons moléculaires absorbent alors les infrarouges, ce qui génère des vibrations caractéristiques telles que l'étirement et la flexion.

Cette méthode présente toutefois certaines limites :

- 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 recoupement 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. [19]

II.11.2. Caractérisations texturales

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

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique fondamentale permettant d'identifier les phases cristallines et non cristallines dans les solides. Pour que des raies de diffraction nettes apparaissent, la structure doit comporter un nombre suffisant de cellules cristallines alignées au sein des cristallites. Si ce nombre est limité, les raies de diffraction deviennent larges et peu nettes, un phénomène qui peut être exploité dans certains cas pour estimer la taille des cristallites.

L'étude des échantillons est réalisée à l'aide d'un diffractomètre, dont le principe repose sur la réflexion sélective des rayons X sur les plans cristallins, conformément à la loi de Bragg, ce qui permet de déterminer la structure cristalline du matériau étudié. [20]

II.11.2.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse dynamique qui permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Cette observation systématique est effectuée pendant que l'échantillon est soumis à un programme thermique (ou temporel) calibré et préprogrammé, dans un environnement gazeux (atmosphère) dont la composition et le débit sont strictement contrôlés. [21]

II.11.2.3. L’indice d’iode

L'indice d'iode (Iodine Number) est un critère d'évaluation utilisé pour estimer la taille des pores dont le diamètre est compris entre 10 et 28 angströms (Å). Cet indice exprime la quantité d'iode adsorbée par gramme de charbon actif lorsque l'équilibre chimique est atteint dans une solution de concentration nominale de 0,02 N.

Les matériaux présentant un indice d'iode élevé sont considérés comme très efficaces pour l'adsorption de composés de faible poids moléculaire à partir de solutions, ce qui s'explique par l'efficacité des surfaces internes des pores dont le diamètre est inférieur à 10 Å, l'adsorption d'un atome d'iode étant liée à une surface spécifique estimée à 4,4 $Å^2$. [22]

II.11.2.4. Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (Methylene Blue Index) est défini comme la quantité, en milligrammes, de colorant bleu de méthylène qu'un gramme de charbon actif

peut absorber lorsqu'il atteint l'état d'équilibre. Cet indice sert d'indicateur de la surface active disponible dans les matériaux adsorbants, en particulier ceux présentant une structure poreuse fine à moyenne.

À une concentration de référence de 1 mg/L, cet indice sert de critère pour estimer la surface active disponible au sein de la structure poreuse. On suppose également qu'une molécule de bleu de méthylène couvre une surface estimée à 119 $Å^2$, ce qui permet d'estimer la surface spécifique du charbon actif en fonction de la capacité d'adsorption. [23]

II.11.2.5. Indice de Boehm

Le charbon actif contient, outre le carbone, des atomes hétérogènes qui forment des groupes fonctionnels de surface tels que les groupes carboxyles, cétones et amines, lesquels déterminent ses propriétés chimiques et sa capacité à interagir avec les molécules et les solvants.

Ces groupes acides et basiques peuvent être identifiés par la méthode de Boehm (titrage de Boehm), qui permet de les quantifier à la surface du charbon actif. [24]

La méthode de Boehm repose sur la détermination et la quantification des groupements oxygénés de surface selon leur caractère acide, en utilisant des bases de différentes valeurs de pKa. Chaque base neutralise les fonctions de surface dont le pKa est inférieur à celui de la base utilisée. Parmi les bases employées figurent le carbonate de sodium, le bicarbonate de sodium, l'hydroxyde de sodium et l'éthoxyde de sodium.

Par ailleurs, les groupes basiques présents à la surface des matériaux carbonés peuvent être évalués par titrage acide, soit à l'aide d'acides de force croissante, soit directement par HCl après filtration. Les filtrats sont ensuite dosés afin de déterminer les quantités résiduelles d'acides ou de bases à l'aide de solutions standards de HCl et de NaOH. [25]

II.12. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude approfondie et exhaustive du phénomène d'adsorption, en tant que technique fondamentale analysée à travers des modèles cinétiques et des isothermes thermodynamiques avancés. Cette section a permis d'établir les principes fondamentaux régissant les mécanismes d'adsorption, tant sur le plan physique que chimique, en mettant l'accent sur les propriétés structurales des

matériaux adsorbants (notamment le charbon actif) dont la structure poreuse et la chimie de surface constituent des facteurs déterminants de l'efficacité du système. Enfin, les protocoles de synthèse de ces matériaux, leurs méthodes de caractérisation en laboratoire ainsi que leurs critères de sélection ont été présentés, soulignant ainsi leur rôle stratégique et applicatif dans le traitement des polluants et des effluents aqueux.

Références :

[1] Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science, 93(1-3), 135-224.

[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] L. Naidja, Elimination du colorants orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption : université de mentouri-constantine, 2010.

[4] Thommes, M., Cychosz, K. A. 2014. "Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges." Adsorption 20: 233-250.

[5] Bouziane, N, and A. Z. "Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre." (2007)

[6] L. Manal, « Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation », Thèse de Docteur, Université Mohamed Khider - Biskra, 2015.

[7] Ramade F (2000). Dictionnaire encyclopédique des pollutions", Editions Ediscience International, Paris, pp110.

[8] 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.

[9] Hamdaoui, O. and E. Naffrechoux. "Modeling of adsorption isotherme of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. Models with more than two parameters." Journal of hazardous materials 147.1-2 (2007): 401-411.

[10] 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.

[11] 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

[12] Sun, L. M., Meunier, F. 2003. Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de L'ingénieur, 2, 1-20.

[13] 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.]

[14] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007).

[15] 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

[16] 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.

[17] Benzekri, M. Benallou, et al. "Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes." J. Mater.

Environ. Sci 9 (2018): 272-284.

[18] 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.

[19] Zawadzki, J. "Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons." Chemistry and physics of carbon 21 (1989): 147-380.

[20] M.J. Binette, Nouveaux matériaux nanocomposites dérivées des polysilicates Lamellaires; Thèse de doctorat, Université d'Ottawa, (1999).

[21] J.S. Grighton, D.A. Holmes, « Thermal analysis » volume 3, Birke hauser, 1972, p : 411.

[22] Bahnes, Z. Activation des noyaux des jujubes pour l'obtention d'un charbon actif. Diss. Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, 2018.

[23] Tsechansky, L., and E. R. Graber. "Methodological limitations to determining acidic groups at biochar surfaces via the Boehm titration." Carbon 66 (2014): 730-733.

[24] 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.

[25] 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 présentons une méthode de préparation du charbon actif à partir de coquilles d'œufs, considérées comme une matière première renouvelable, abondante et peu coûteuse, en recourant à la technique d'activation thermique. Cette approche repose sur un traitement préliminaire des coquilles par carbonisation à haute température, dans le but de développer une structure poreuse efficace. L'efficacité de ce charbon actif est ensuite évaluée par la présentation et l'analyse des résultats du traitement des eaux usées, en comparant leurs propriétés physiques et chimiques avant et après le traitement.

III.1. Préparations de charbon actif

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

Les coquilles d'œufs sont des biomatériaux céramiques composites caractérisés par une structure cristalline ordonnée, offrant une excellente résistance mécanique malgré leur faible épaisseur. Elles sont constituées principalement de 95,1 % de carbonate de calcium (calcite), de 3,3 % de matière organique et de 1,6 % d'eau. Cette composition leur confère une grande stabilité structurale et des propriétés mécaniques remarquables.[1]

III.1.2. Préparation de la matière première

Les coquilles d'œufs constituent une matière première naturelle très abondante, ce qui en fait un support efficace pour la préparation de charbon actif par un traitement thermique contrôlé. Dans un premier temps, les coquilles sont soigneusement nettoyées à l'eau chaude afin d'éliminer les diverses impuretés adhérentes, puis rincées à l'eau distillée pour éliminer les substances solubles et les résidus de composés organiques. Elles sont ensuite séchées à une température de 90 °C afin d'éliminer l'humidité superficielle et d'améliorer les conditions du traitement ultérieur. Les coquilles sont ensuite soumises à un traitement thermique : elles sont placées, entières ou broyées, dans un four réglé à 700 °C pendant deux heures. Ce traitement permet des transformations structurales conduisant à la formation d’une structure poreuse développée, ce qui confère au matériau obtenu des propriétés d’adsorption hautement efficaces. Le charbon actif ainsi préparé peut donc être directement utilisé dans des applications de traitement des eaux usées.





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 :

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

- 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 :

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

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.*

Le charbon actif	***CA***
Le rendement de production de charbon actif (%)	*84*
La perte de masse (Burn-off) %	*16*

Le charbon actif obtenu présente un rendement élevé de 84 %, indiquant une bonne conservation de la matière première. La perte de masse (Burn-off) de 16 % traduit le développement de la porosité lors de l'activation. Ces résultats confirment l'efficacité du procédé de préparation du charbon actif.

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 au point de charge nulle (pHpzc) correspond au pH auquel la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. Il s'agit d'un paramètre essentiel qui détermine les interactions électrostatiques entre l'adsorbant et les espèces ioniques, influençant ainsi

l'efficacité du processus d'adsorption.

Une suspension aqueuse de charbon actif d'une masse de 0,15 mg a été préparée dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) de 50 ml à une concentration de 0,01 mol/L. Le pH de la suspension a ensuite été ajusté progressivement sur une série de valeurs initiales variées, de sorte que la plage étudiée s'étendait de 1,99 à 12, afin de couvrir un large éventail de conditions acides et basiques.

Le mélange a ensuite été agité pendant 72 heures d'affilée ; à l'issue de cette période, le pH final a été mesuré et enregistré en fonction du pH initial. La valeur pH_{PZC} correspond au point où le pH final est égal au pH initial, c'est-à-dire à l'intersection de la courbe (pH final en fonction du pH initial) avec la droite qui satisfait la relation $pH_{final} = pH_{initial}$.

La **Figure III.1.** Présentent la variation du $pH_{initial}$ en fonction du pH_{final} pour l'échantillon de charbon actif. L'intersection de cette courbe avec la ligne d'égalité $pH_{final} = pH_{initial}$ permet de déterminer la valeur du point de charge nulle (pH_{pzc}) du charbon actif.

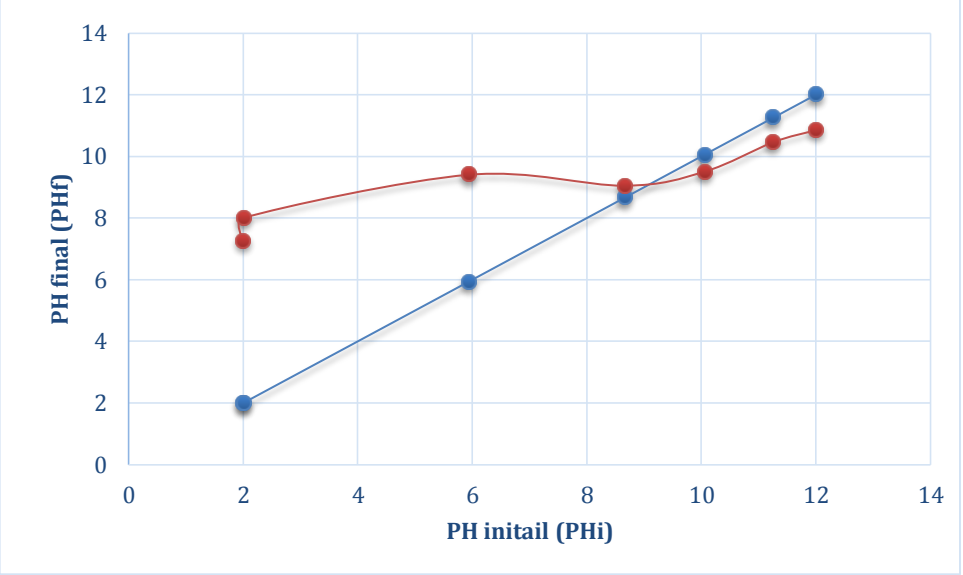


Figure.III.1. *Variation du pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$.*

La Valeur élevée du pHpzc (9.5) indique que la surface du charbon actif est globalement basique. Cela signifie:

- À pH < 9,5, 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 > 9,5, 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. Caractérisation granulométrique du charbon actif élaboré :

La caractérisation granulométrique du charbon actif élaboré à partir des coquilles d'œufs a été réalisée par granulométrie laser afin de déterminer la distribution des tailles des particules ainsi que les paramètres granulométriques caractéristiques du matériau.

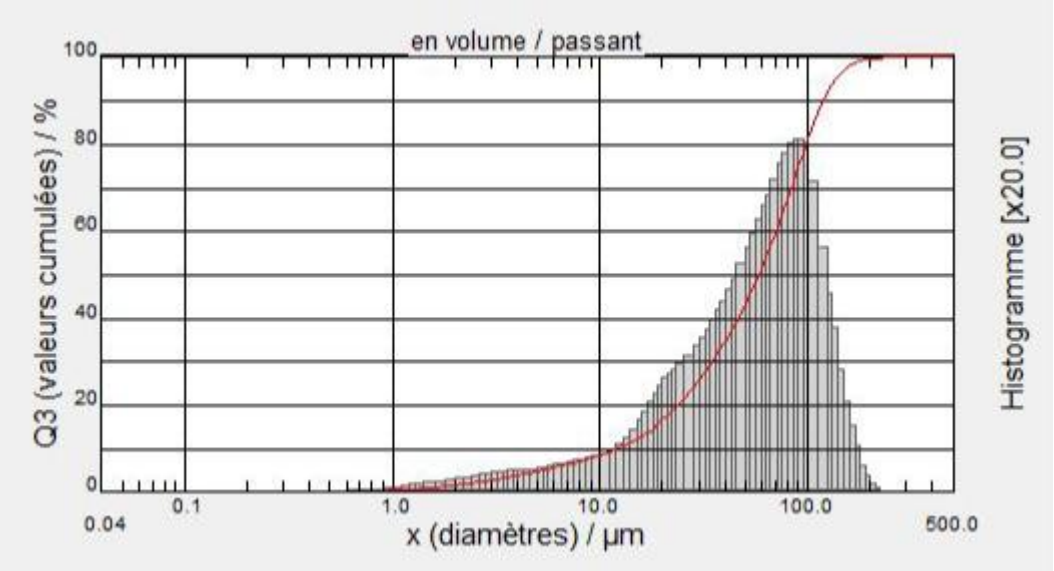


Figure III.2. *Distribution granulométrique du charbon actif élaboré à partir des coquilles d'œufs.*

La **figure III.2** présente la distribution granulométrique du charbon actif. La courbe cumulative montre une répartition des particules sur une gamme de tailles relativement large, avec une prédominance des particules de diamètre voisin de 60 µm.



Figure III.3. *Paramètres granulométriques caractéristiques du charbon actif élaboré à partir des coquilles d'œufs.*

Les paramètres granulométriques obtenus sont présentés dans la **figure III.3**. Les diamètres D10, D50 et D90 sont respectivement de 12,07 µm, 58,09 µm et 118,78 µm. La valeur de D50 indique que 50 % des particules possèdent un diamètre inférieur à 58,09 µm. Le diamètre moyen est de 62,62 µm. La surface spécifique calculée est de 3340,82 cm²/g, ce qui traduit une surface de contact relativement importante, favorable aux phénomènes d'adsorption.

III.2.2 Caractérisation texturale

III.2.2.1 Indice d'iode

III.2.2.1.2. Préparation des solutions

L'indice d'iode est l'un des paramètres les plus couramment utilisés dans les essais sur le charbon actif ; il sert à évaluer sa surface spécifique et sa porosité (surface interne) disponibles pour les petites molécules et les métaux.

On a placé 0,15 g de charbon actif sec en contact avec 10 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 % dans un Erlenmeyer de 100 ml, puis agiter et chauffer jusqu'à ébullition pendant environ 60 secondes. Ensuite, 25 ml d'une solution d'iode à 0,1 N ont été ajoutés à la suspension, qui a été agitée pendant environ 60 secondes, puis filtrée à l'aide de papier filtre.

On a prélevé 12,5 ml du filtrat obtenu après filtration du mélange, puis on l'a titré à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 N. L'amidon a été utilisé comme indicateur visuel pour détecter le changement de réaction pendant le titrage.

$$\textit{Indice d'iode} = \frac{\quad}{\quad}$$

$$\frac{(V_1 - V_2)\times N\times 126{,}93}{m} \qquad \textbf{(III-1)}$$

Ou:

V_1 Le volume de thiosulfate de sodium pour le titrage à blanc (témoin)

V_2 Le volume de thiosulfate de sodium pour le titrage d'équivalence.

N La normalité de la solution de thiosulfate de sodium utilisée.

M La masse du charbon actif.

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

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 $mg\cdot L^{-1}$.

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 $\mathbf{q_e}$ est calculée à l'aide de l'équation suivante :

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

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.*

Indice d'adsorption	***Valeur obtenue (mg/g)***
Indice d'iode	*430 ,7158*
Indice de bleu de méthylène	*720.410*

Les résultats obtenus montrent que le charbon actif élaboré à partir des coquilles d'œufs présente une capacité d'adsorption importante vis-à-vis du bleu de méthylène (720,41 mg/g), supérieure à celle observée pour l'iode (430,72 mg/g). Cette différence suggère une structure poreuse dominée par les mésopores, favorisant l'adsorption des molécules de taille moyenne. Ces performances ont été obtenues sans activation chimique, ce qui met en évidence le potentiel des coquilles d'œufs comme précurseur de charbon actif.

III.2.2.4. Indice de Boehm

III.2.2.4.1. 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 ≈ 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 de 150 mg de charbon actif avec 50 mL de NaOH 0,1 N ou 50 mL de HCl 0,1 N, les suspensions ont été filtrées puis une aliquote de 25 mL de chaque filtrat a été soumise à un titrage acido-basique. Les volumes consommés lors du titrage étaient de 13 mL de HCl 0,1 N pour l'échantillon traité par la soude et de 7,96 mL de NaOH 0,1 N pour l'échantillon traité par l'acide. Les résultats ont ensuite été extrapolés au volume initial de 50 mL afin de déterminer la quantité totale de groupes fonctionnels présents à la surface du charbon actif. Les résultats sont regroupés dans le **tableau.III.3** suivant :

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

Groupes fonctionnels	***Quantité (mmol/g)***
Groupes acides	*16*
Groupes basiques	*22 .72*

Les résultats de la méthode de Boehm montrent que la surface du charbon actif contient une quantité plus importante de groupes basiques (22,72 mmol/g) que de groupes acides (16,00 mmol/g). Cette prédominance des fonctions basiques favorise les interactions avec les composés acides et certains polluants organiques. La présence simultanée de groupes acides et basiques confère au charbon actif une surface chimiquement active, capable d'adsorber différents types de contaminants.

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 cette étude, l'efficacité du charbon actif préparé à partir des coquilles d'œufs a été évaluée pour le traitement des eaux usées. Le suivi de la performance d'adsorption a été réalisé à travers la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO), paramètre représentatif de la charge organique présente dans l'eau. Le pH initial de l'échantillon a également été mesuré avant traitement et a présenté une valeur de 7,81, indiquant un milieu proche de la neutralité.
Avant tout traitement, la DCO de l'échantillon d'eau usée a été déterminée et a présenté une valeur initiale de 373 mg/L. Cette valeur a été prise comme référence afin d'évaluer l'influence des différentes conditions opératoires étudiées sur l'efficacité du procédé d'adsorption. Les essais ont ensuite été réalisés en faisant varier les paramètres expérimentaux, tout en mesurant la DCO résiduelle après traitement pour déterminer les conditions optimales d'élimination de la pollution organique.

IV.3. Application du plan d'expériences

IV.3.1 Choix des facteurs

Notre objectif consiste à étudier et à optimiser les paramètres influençant l'efficacité du traitement des eaux usées par adsorption sur un charbon actif préparé à partir de coquilles d'œufs. Afin de déterminer les conditions opératoires optimales permettant de maximiser la Demande Chimique en Oxygène (DCO), nous avons adopté la méthodologie des plans d'expériences de Box-Behnken à trois facteurs.

Tableau IV- 1 : *Facteurs choisis pour l'expérience*

	Facteurs	Min (-1)	Max (+1)
F_1	La masse : m (mg)	10	50
F_2	Le temps : t (min)	15	45
F_3	La température : T (°C)	10	40

Ces facteurs sont choisis en regardant différent recherches bibliographiques et par des expériences préliminaires. Tous les autres paramètres sont maintenus constants lors des expériences.
La réponse retenue pour l'optimisation est la **diminution de la DCO**, utilisé comme indicateur de la performance d'adsorption.

IV.3.2. Modélisation.

Nous avons choisi le plan d'expériences de Box-Behnken à trois facteurs. Ce modèle comporte 15 essais expérimentaux, dont les réponses ont été obtenues à partir des 15 expériences réalisées. Les niveaux des facteurs ont été définis selon un ordre expérimental précis. Afin d'évaluer l'influence du pH du milieu sur le procédé d'adsorption, les essais ont été réalisés dans deux conditions : à pH naturel de la solution et à pH basique, obtenu par ajustement du pH. Le tableau suivant présente les niveaux des facteurs ainsi que les réponses correspondantes pour chaque expérience.

Tableau IV- 2 : Essais et réponses du plan box-Behnken

Essai N°	F1 (m)	F2 (t)	F3 (T)	Repense DCO
1	-1	-1	0	24
2	1	-1	0	60
3	-1	1	0	57
4	1	1	0	29
5	-1	0	-1	17
6	1	0	-1	3
7	-1	0	1	6
8	1	0	1	0
9	0	-1	-1	48
10	0	1	-1	33
11	0	-1	1	56
12	0	1	1	50
13	0	0	0	51
14	0	0	0	51
15	0	0	0	51

Nous avons utilisé deux logiciels de calcul, Excel et Minitab pour déterminer les coefficients du modèle ainsi que les autres paramètres statistiques, pour trouver le modèle de l'équation (IV-1) on a recours à la résolution du système matriciel sous la forme :

$$X\,A = Y \qquad \textbf{(IV- 1)}$$

En remplaçant les différents coefficients dans l'équation du modèle appliqué, nous avons obtenu l'équation mathématique (IV- 2) suivante :

$DCO = 51{,}00 - 1{,}50\,m - 2{,}38\,t + 1{,}38\,T - 24{,}38\,m^2 + 15{,}88\,t^2 - 20{,}12\,T^2 - 16{,}00\,m * t + 2{,}00\,m * Tc + 2{,}25\,t * T$	**(IV- 2)**

La représentation des coefficients et leurs interactions obtenus, sont rapportés sur la **figure IV- 2.**

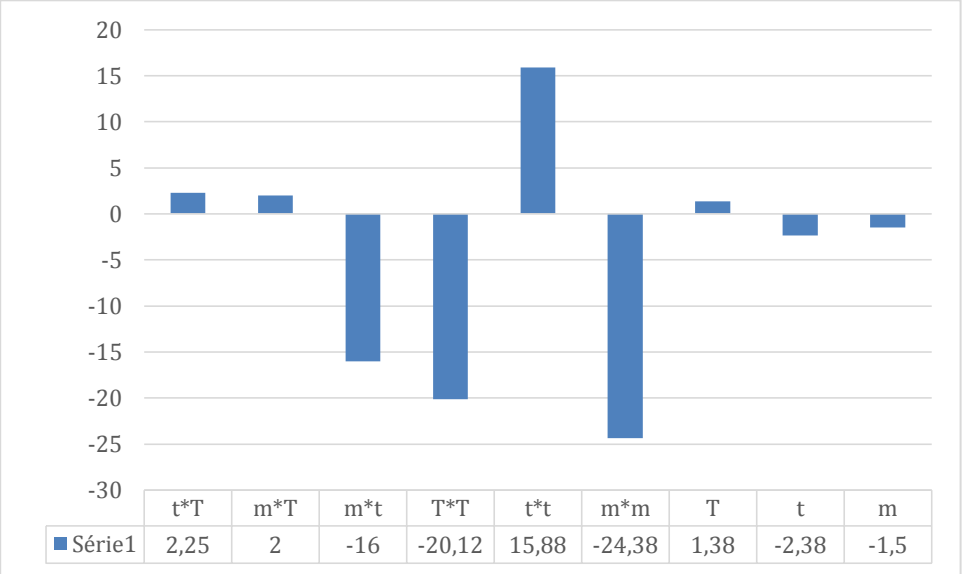


Figure IV- 2 : Effet des facteurs principaux et leurs interactions

La Figure IV-2 permet d'observer l'influence des facteurs étudiés et de leurs interactions sur la réponse, exprimée par l'élimination de la DCO des eaux usées traitées par le charbon actif préparé à partir de coquilles d'œufs. Les résultats obtenus montrent que les effets des facteurs ne sont pas de même importance et que certains termes influencent davantage la réponse que d'autres.

L'analyse des coefficients du modèle révèle que l'effet quadratique du temps de contact (t^2) exerce l'influence positive la plus importante sur la réponse avec un coefficient de 15,88. Les interactions (t×T) et (m×T) présentent également des effets positifs, mais de moindre importance, avec des coefficients respectifs de 2,25 et 2,00. L'effet linéaire de la température (T) reste faible avec un coefficient de 1,38.

En revanche, l'effet quadratique de la masse du charbon actif (m^2) constitue le facteur le plus défavorable à la réponse avec un coefficient de -24,38. Il est suivi par l'effet quadratique de la température (T^2) avec un coefficient de -20,12, puis par l'interaction (m×t) dont le coefficient est de -16,00. Les effets linéaires de la masse (m) et du temps de contact (t) demeurent relativement faibles, avec des coefficients respectifs de -1,50 et -2,38.

D'une manière générale, les termes quadratiques et les interactions présentent les effets les plus marqués sur l'abattement de la DCO, tandis que les effets linéaires des facteurs étudiés restent

relativement faibles dans le domaine expérimental considéré.

IV.3.3. Evaluation de l'adéquation du modèle statistique

Pour faire une comparaison entre le modèle généré et les valeurs de l'expérience, nous avons tracé les résultats obtenus par l'expérimentation en abscisse et les résultats du modèle sur l'ordonné, le graphique de la **figure IV- 3** montre cette dépendance où on voit une distribution des points très bien allongée sur une droite. Un coefficient de détermination $R^2 = 0.94$ explique une très grande relation linéaire entre les résultats expérimentaux et les valeurs du modèle, cette tendance donne une bonne interprétation pour une justification du modèle trouvé malgré la présence de quelques points qui sont faiblement éloignés de la droite de régression linéaire.

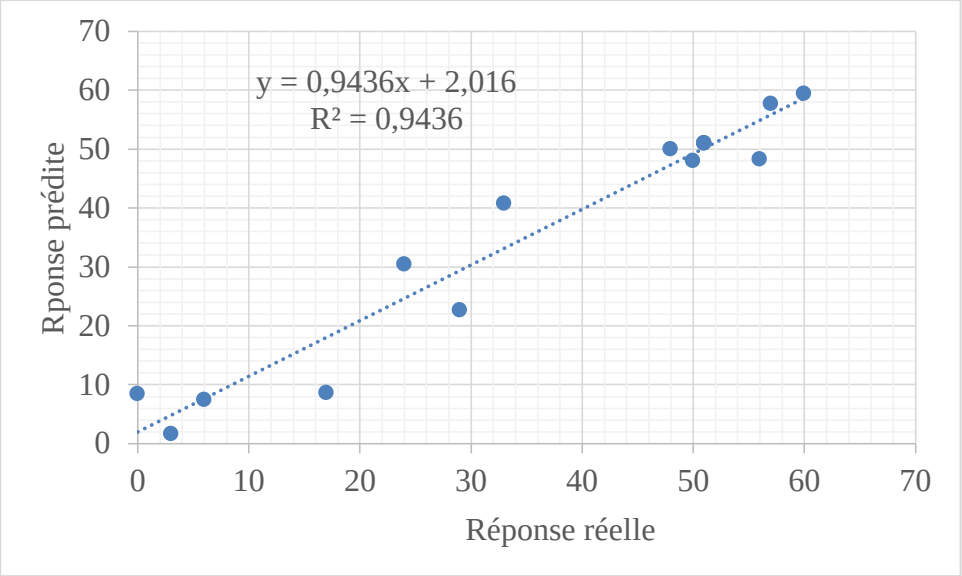


Figure IV- 3: Dépendance de la réponse prédite en fonction de la réponse réelle.

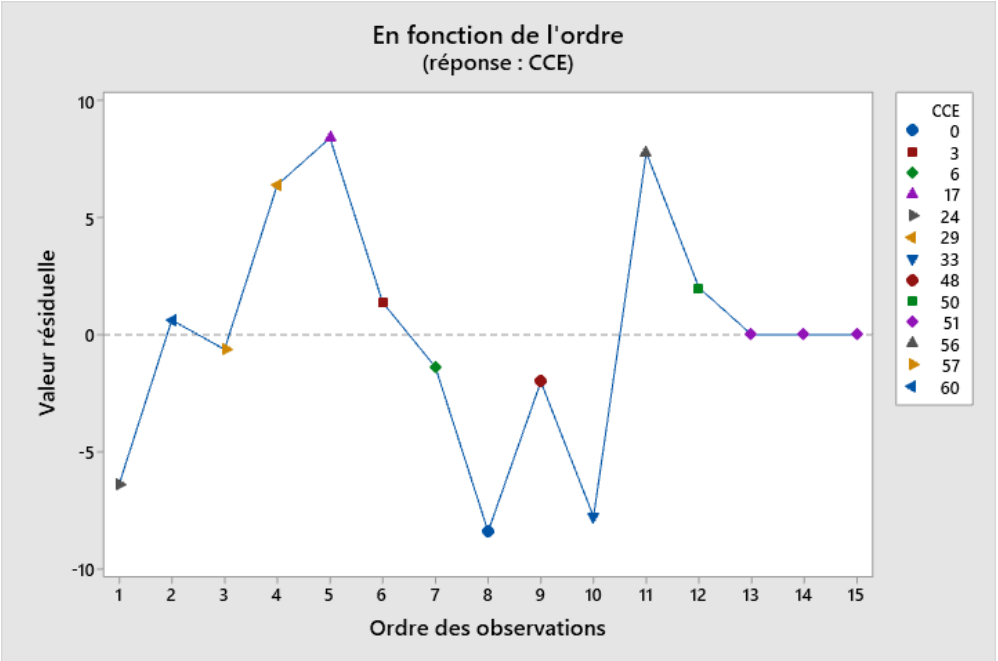


Figure IV- 4: Diagramme de dispersion des résidus

Aussi, le diagramme de la dispersion des résidus (**Figure IV- 4**), montre que presque la totalité des points sont proches de la ligne zéro, la majorité des erreurs sont acceptables sauf les expériences (5, 8 10 et 11) ont donné des erreurs remarquables. Ces erreurs sont dues généralement à la procédure expérimentale.

IV.3.4. Justification du modèle est signification des facteurs

On première étape, le modèle de régression peut être justifié par le coefficient de détermination R^2, si sa valeur est proche de l'unité (1) le modèle d'ajustement est justifié, dans notre cas d'étude $R^2 = 0.94$, il est vraiment proche de 1 cela justifie une validation du modèle. L'autre méthode est l'utilisation de l'ANOVA, cette dernière se résume dans ce tableau :

Tableau IV- 3 : ANOVA pour validation du modèle

Source de variation	SC	DDl	CM	F0	F(alpha)
modèle	5924,7	9	658,3	9,2914	4,7725
résiduel	354,25	5	70,85		
total	6278,9	14			

Dans notre étude, on a utilisé un niveau de signification $\alpha = 5\%$. Et comme $F_0 = 9.29 > F_\alpha = 4.77$, on accepte alors l'hypothèse qui signifie qu'il y a une dépendance entre la variable d'entrée (les facteurs) et la réponse (DCO) et par conséquence, le modèle est valide.

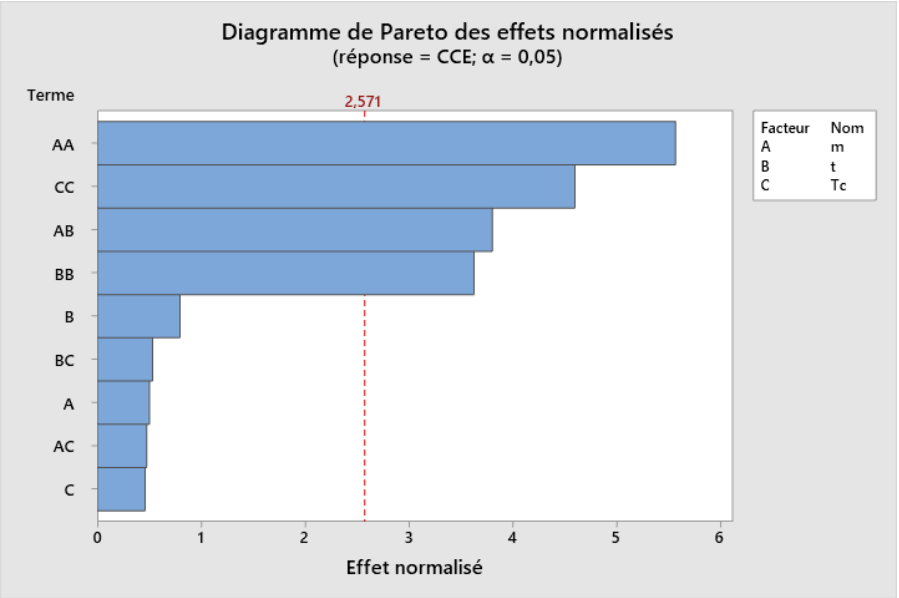


Figure IV- 5: Diagramme de dispersion des résidus

Tandis que pour la signification des facteurs, on va utiliser le diagramme de Pareto des effets normalisés. Les termes significatifs sont ceux qui ont une valeur supérieure ou égale à 2.57 (figure IV-5), il est clair qu'il y a quatre termes significatifs, les deux premiers termes sont l'effet quadratique de la masse et la température, ils prennent la grande part, suivis par l'effet de l'interaction de la masse et du temps ainsi que l'effet quadratique du temps.

IV.3.5. Diagrammes des effets principaux

Le diagramme des effets principaux nous renseigne sur l'influence simultanée de tous les facteurs sur l'adsorption.

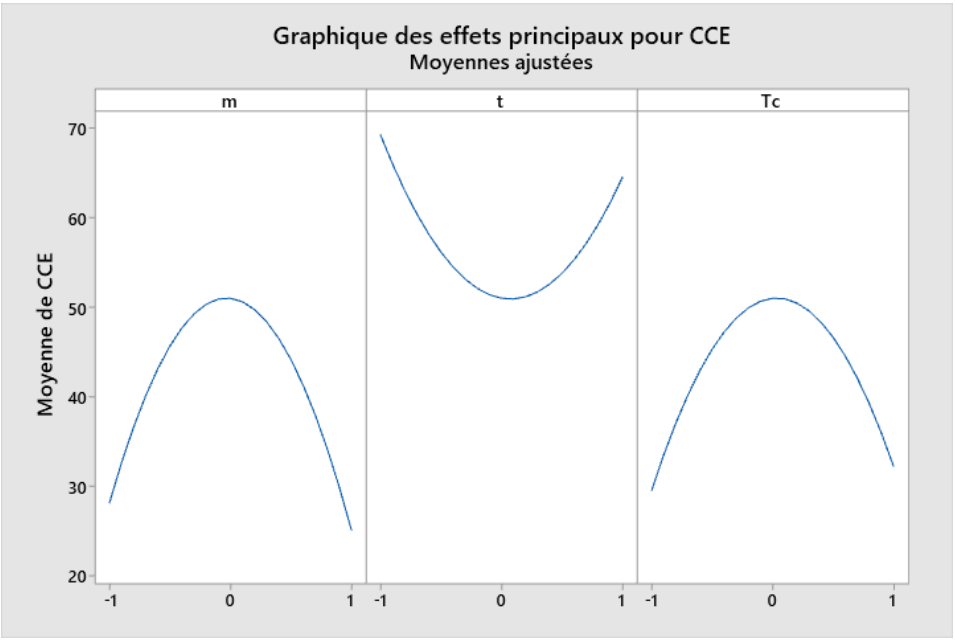


Figure IV- 6 : Diagramme des effets principaux pour la quantité de matière adsorbée

La figure (IV-6) présente les courbes des effets principaux des trois facteurs étudiés : la masse de charbon (m), le temps de contact (t) et la température (Tc) sur le taux de réduction de la demande chimique en oxygène (DCO). L'analyse du comportement de ces courbes permet de constater ce qui suit :

- Influence de la masse de charbon (m) : on constate que la relation est non linéaire (cubique), la DCO augmentant avec la masse pour atteindre une valeur optimale au niveau moyen (0), puis diminuant au-delà de cette valeur.
- Effet du temps de contact (t) : la courbe prend une forme en U, ce qui signifie que l'efficacité de l'adsorption est élevée aux extrémités du temps (-1 et +1), tandis qu'elle diminue au niveau intermédiaire.
- Influence de la température (Tc) : ce facteur présente un comportement similaire à celui du facteur (m) ; on observe en effet un pic (Maximum) au niveau moyen (0),

IV.3.6. Diagrammes des effets d'interactions des facteurs sur l'adsorption

Les diagrammes des interactions (**Figure IV- 7**) sont généralement utilisés pour visualiser les interactions pendant une opération ANOVA, dans laquelle l'effet d'un facteur dépend du niveau d'un autre facteur.

Remarque Les diagrammes montrent que plus la différence de pente est grande entre les lignes, plus le degré d'interaction est élevé. Si les courbes sont parallèles indiquent l'absence d'interactions.

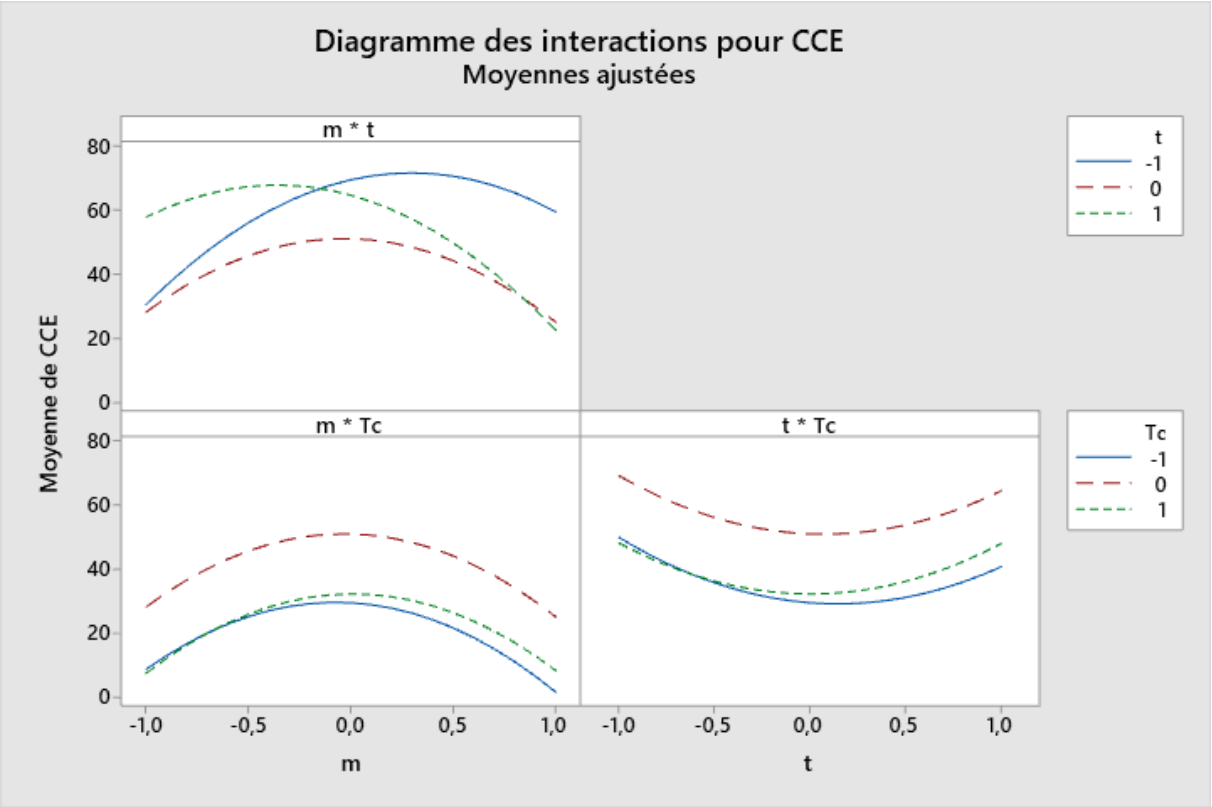


Figure IV- 7: Diagramme des effets principaux pour l'adsorption

Les graphiques d'interaction illustrés à la figure (IV-7) servent à déterminer l'influence d'un facteur donné sur la réponse du système à différents niveaux d'un autre facteur. La présence d'un croisement ou d'une divergence dans les pentes des courbes (comme c'est le cas dans les interactions étudiées) constitue une preuve statistique de l'existence d'une interaction significative entre les facteurs.

Interaction entre la masse de charbon (m) et le temps de contact (t) : on observe que les courbes ne sont pas parallèles et se croisent clairement, ce qui confirme l'existence d'une forte interaction entre ces deux facteurs. Cela signifie que l'efficacité de l'élimination du DCO ne dépend pas de la masse ou du temps pris isolément, mais que c'est l'effet synergique entre les deux qui détermine la valeur maximale de la réponse.

Interaction entre la masse de charbon (m) et la température (Tc) : on observe un changement de pente lorsque l'on compare les différents niveaux, ce qui indique une interaction d'effet modéré entre eux. En effet, la température influence l'efficacité de la masse de charbon utilisée dans le processus d'adsorption.

Interaction entre le temps de contact (t) et la température (Tc) : bien que la tendance générale des courbes soit similaire (forme en U), la convergence dans certaines plages indique que l'interaction entre ces deux paramètres est moins marquée que dans les interactions précédentes.

Sur la base de ces données, il apparaît clairement que le modèle d'adsorption est influencé de

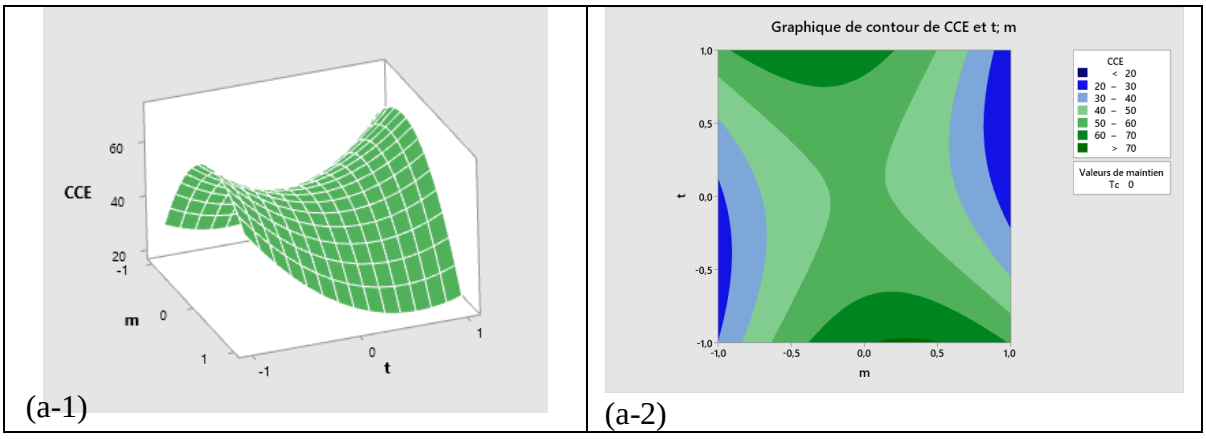
manière complexe par l'interaction des facteurs, ce qui nécessite d'ajuster simultanément toutes les variables (en particulier m et t) afin de maintenir un rendement élevé du processus de traitement.

IV.3.7. Graphiques de surfaces et des contours

A partir du modèle mathématique validé et à l'aide du logiciel, on réalise les diagrammes de surfaces en 3D et les graphiques des contours 2D. Ces graphiques permettent de rechercher des solutions optimales plus désirables avec une meilleure précision possible. Cela nous permet d'examiner les résultats plus nettement. Les courbes de contour sont générées à l'aide du logiciel MINITAB 19 par la combinaison des trois facteurs induits. Nous avons choisi à chaque fois deux facteurs représentés sur les axes X et Y. La valeur de la réponse est représentée par une région ombragée dans la courbe de contour 2D.

Ces graphiques sont rassemblés dans la figure IV-8. Les figures à droite représentent les diagrammes de contours, et les figures à gauche sont les diagrammes de surfaces en trois dimensions pour chaque couple de facteur ; ils présentent la projection de graphiques de surfaces sur le plan réalisé par les facteurs.

A titre d'exemple, la figure (a-1) montre la variation de la quantité de matière adsorbée (DCO) en fonction des facteurs m et t. On peut avoir une idée globale sur l'évolution de la réponse DCO en fonction de la variation des deux facteurs. La valeur maximale de DCO est marquée selon la diagonale ; elle se trouve pour le point (t, m) = (-1, 0.25), et elle vaut une valeur proche de 70 mg/g.



(a-1) (a-2)

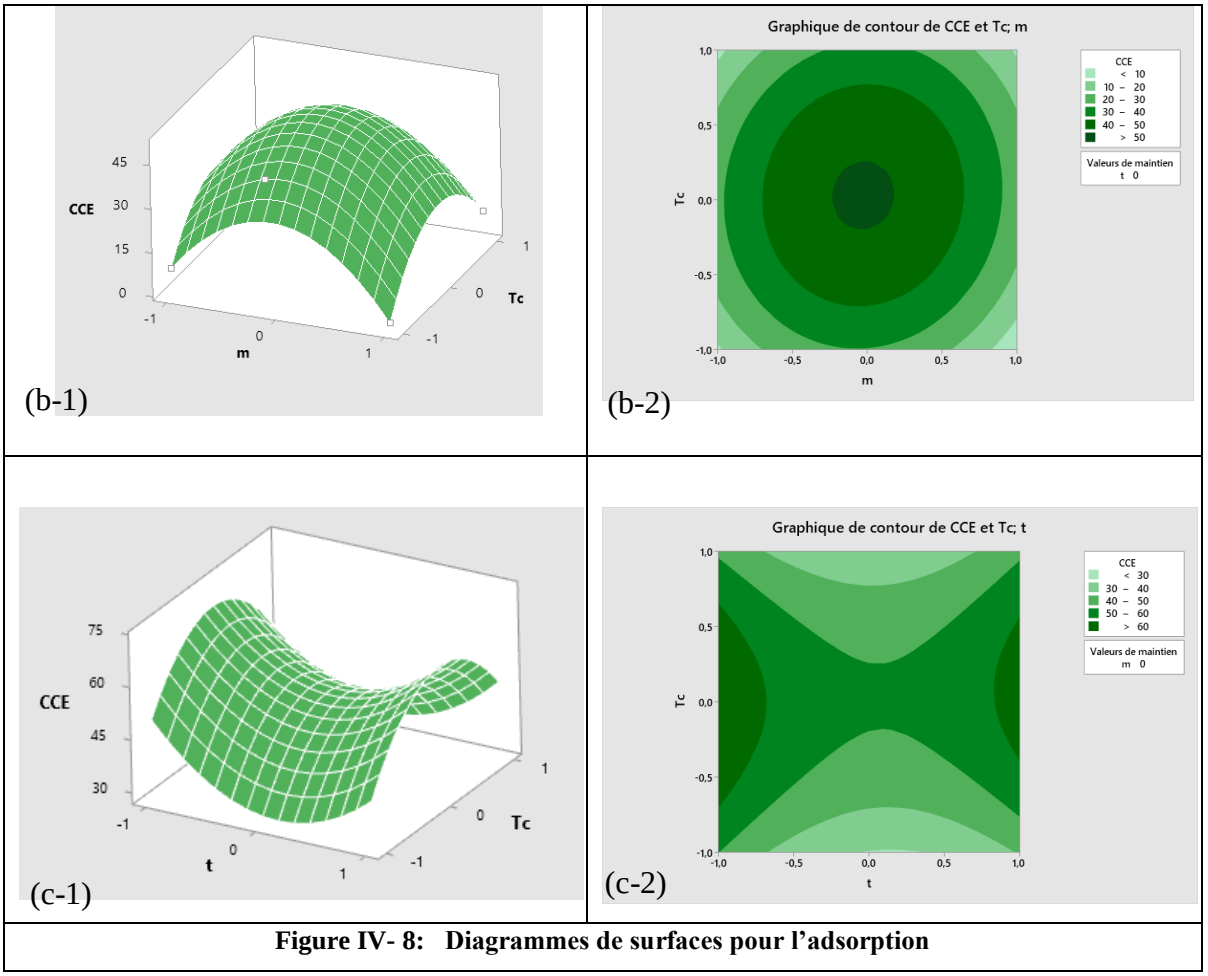


Figure IV- 8: Diagrammes de surfaces pour l'adsorption

Par ailleurs, la figure (b-1) illustre l'évolution de la DCO en fonction des facteurs m et Tc. Le diagramme de surface montre une courbure prononcée, et le graphique de contour (b-2) révèle une zone de réponse optimale centrée, indiquant que la combinaison des niveaux médians de ces deux facteurs permet d'atteindre une efficacité d'adsorption maximale. L'évolution de la réponse est marquée par des zones concentriques, ce qui facilite l'identification des conditions expérimentales idéales pour maximiser le rendement du processus.

IV.4.2. Modélisation pHM

Nous avons choisi le plan d'expériences de Box-Behnken à trois facteurs, ce modèle comporte 15 résultats expérimentaux (réponses), obtenus lors de la réalisation des 15 essais. Les niveaux de facteurs des expériences sont choisis d'une manière bien déterminée et selon un ordre pris au début. Le tableau suivant regroupe la variété des facteurs et réponse correspondante pour chaque expérience.

Tableau IV.5 : Essais et réponses du plan box-Behnken

Essai	F1	F2	F3 (T)	DCO

N°	(m)	(t)		
1	**-1**	**-1**	**0**	**59**
2	**1**	**-1**	**0**	**98**
3	**-1**	**1**	**0**	**92**
4	**1**	**1**	**0**	**63**
5	**-1**	**0**	**-1**	**39**
6	**1**	**0**	**-1**	**12**
7	**-1**	**0**	**1**	**18**
8	**1**	**0**	**1**	**35**
9	**0**	**-1**	**-1**	**79**
10	**0**	**1**	**-1**	**75**
11	**0**	**-1**	**1**	**36**
12	**0**	**1**	**1**	**41**
13	**0**	**0**	**0**	**104**
14	**0**	**0**	**0**	**104**
15	**0**	**0**	**0**	**104**

Nous avons utilisé deux logiciels de calcul, Excel et Minitab pour déterminer les coefficients du modèle ainsi que les autres paramètres statistiques, pour trouver le modèle de l'équation (IV- 4) on a recours à la résolution du système matriciel sous la forme :

$$X\,A = Y \qquad \textbf{(IV- 3)}$$

En remplaçant les différents coefficients dans l'équation du modèle appliqué, nous avons obtenu l'équation mathématique (III- 2) suivante :

$DCO = 104{,}00 \; - \; 0{,}13\,t \; - \; 9{,}37\,T \; - \; 28{,}87\,m^2 \; + \; 2{,}88\,t^2 \; - \; 49{,}12\,T^2 \; - \; 17{,}00\,m * t \; 11{,}00\,m * T \; + \; 2{,}25\,t * T$	**(IV- 4)**

La représentation des coefficients et leurs interactions obtenus, sont rapportés sur la **figure IV.9.**

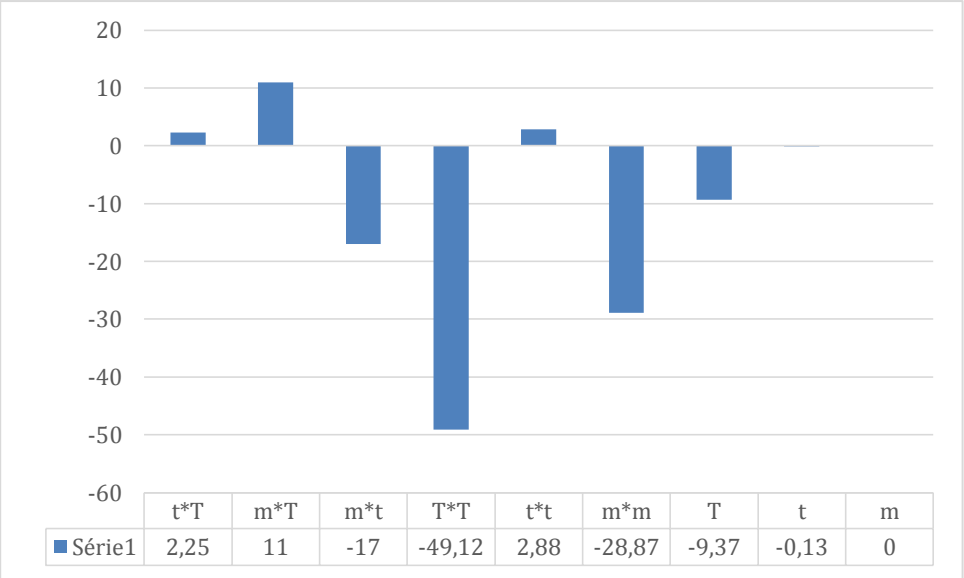


Figure IV.9 : Effet des facteurs principaux et leurs interactions

La **figure IV.9** illustre les effets relatifs des facteurs étudiés et de leurs interactions sur le taux d'abattement de la DCO. L'analyse des coefficients révèle que les effets quadratiques négatifs des facteurs T (coefficient de -49,12) et m (coefficient de -28,87) sont dominants dans le modèle, ce qui indique l'existence d'une valeur optimale (optimum) pour ces facteurs assurant la stabilité du processus. De plus, les résultats mettent en évidence une interaction négative entre les facteurs ; l'interaction (m × t) présente une valeur de -17,00, tandis que l'interaction (m × T) affiche une valeur de -11,00, reflétant ainsi qu'une combinaison de ces facteurs à des niveaux élevés entraîne une diminution de l'efficacité d'adsorption. En revanche, les effets linéaires simples et les autres corrélations demeurent relativement limités par rapport aux effets quadratiques.

IV.4.3. Evaluation de l'adéquation du modèle statistique

Pour faire une comparaison entre le modèle généré et les valeurs de l'expérience, nous avons tracé les résultats obtenus par l'expérimentation en abscisse et les résultats du modèle sur l'ordonné, le graphique de la **figure IV.10** montre cette dépendance où on voit une distribution des points très bien allongée sur une droite. Un coefficient de détermination $R^2 = 0.94$ explique une très grande relation linéaire entre les résultats expérimentaux et les valeurs du modèle, cette tendance donne une bonne interprétation pour une justification du modèle trouvé malgré la présence de quelques points qui sont faiblement éloignés de la droite de régression linéaire.

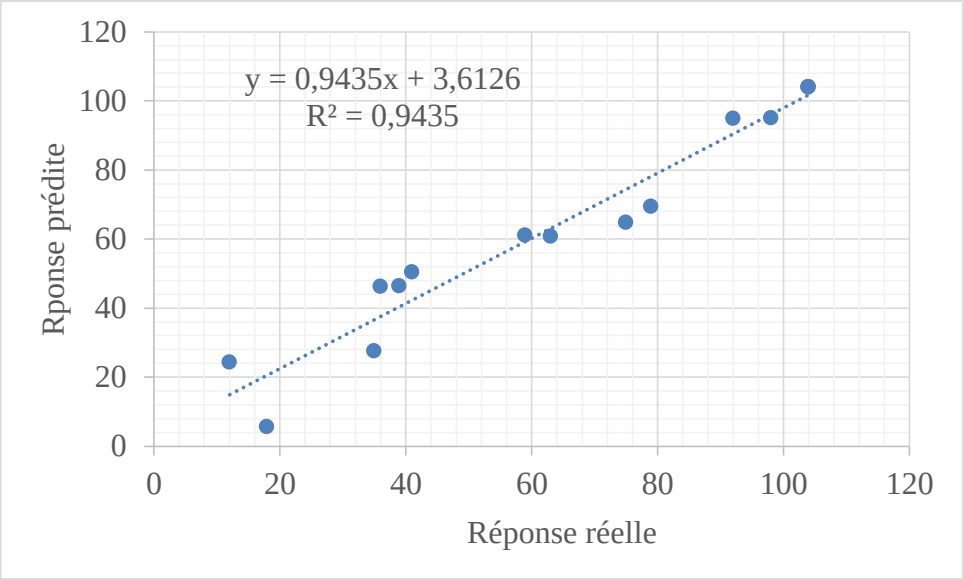


Figure IV.10: Dépendance de la réponse réelle en fonction de la réponse prédite

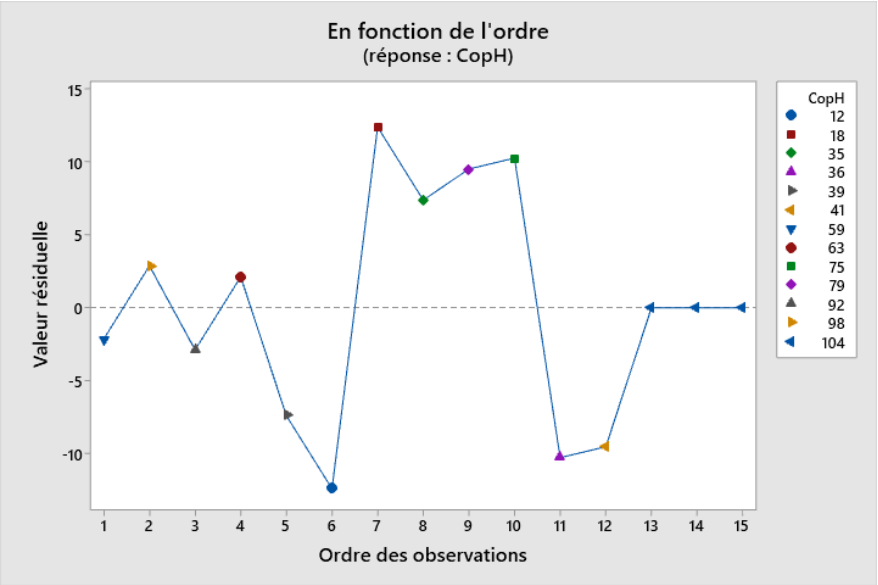


Figure IV.11: Diagramme de dispersion des résidus

Aussi, le diagramme de la dispersion des résidus (**Figure IV.11.**), montre que presque la totalité des points sont proches de la ligne zéro, la majorité des erreurs sont acceptables sauf les expériences 6, 7, 10 et 12 ont donnés des erreurs remarquables. Ces erreurs sont dues généralement à la procédure expérimentale.

IV.4.4. Justification du modèle est signification des facteurs

On première étape, le modèle de régression peut être justifié par le coefficient de détermination R^2, si sa valeur est proche de l'unité (1) le modèle d'ajustement est justifié, dans notre cas d'étude $R^2 = 0.94$, il est vraiment proche de 1 cela justifie une validation du modèle. L'autre méthode est l'utilisation de l'ANOVA, cette dernière se résume dans ce tableau :

Tableau IV.6 : ANOVA pour validation du modèle

Source de variation	SC	DDl	CM	F0	F(alpha)
modèle	13880	9	1542,2	9,2763	4,7725
résiduel	831,25	5	166,25		
total	14711	14			

Dans notre étude, on a utilisé un niveau de signification $\alpha = 5\%$. Et comme $F_0 = 9.27 > F_\alpha = 4.77$, on accepte alors l'hypothèse qui signifie qu'il y a une dépendance entre la variable d'entrée (les facteurs) et la réponse (DCO) et par conséquence, le modèle est valide.

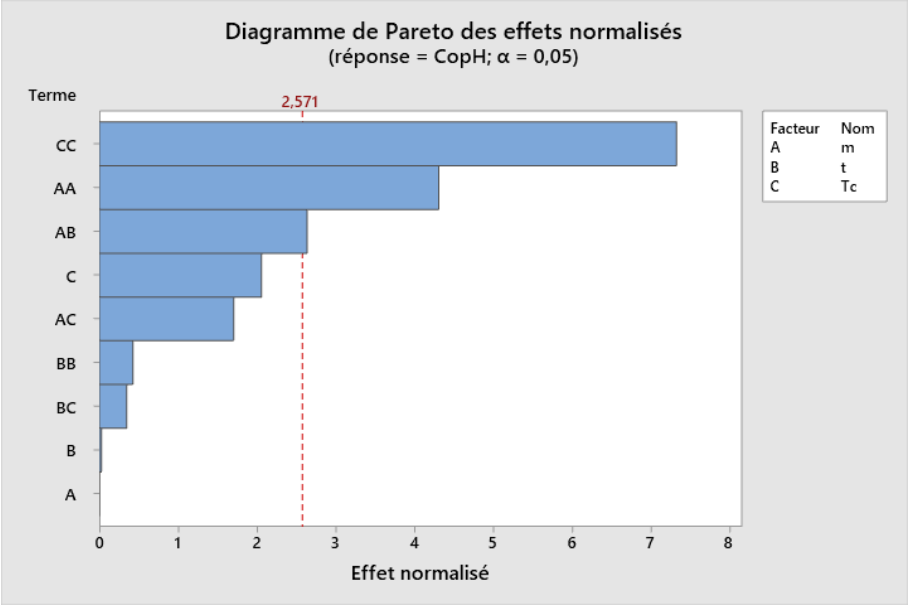


Figure IV.12: Diagramme de dispersion des résidus

Tandis que pour la signification des facteurs, on utilise le diagramme de Pareto des effets normalisés. Les termes significatifs sont ceux dont la valeur est supérieure ou égale à 2,57 (**Figure IV.12**). Il apparaît que les termes les plus influents sont le terme quadratique de la température (CC) et le terme quadratique de la masse du charbon actif (AA), suivis par l'effet de l'interaction (AB) entre la masse du charbon actif et le temps de contact. Ces termes contribuent de manière importante à la variation de l'élimination de la DCO.

IV.4.5. Diagrammes des effets principaux

Le diagramme des effets principaux nous renseigne sur l'influence simultanée de tous les facteurs sur l'adsorption.

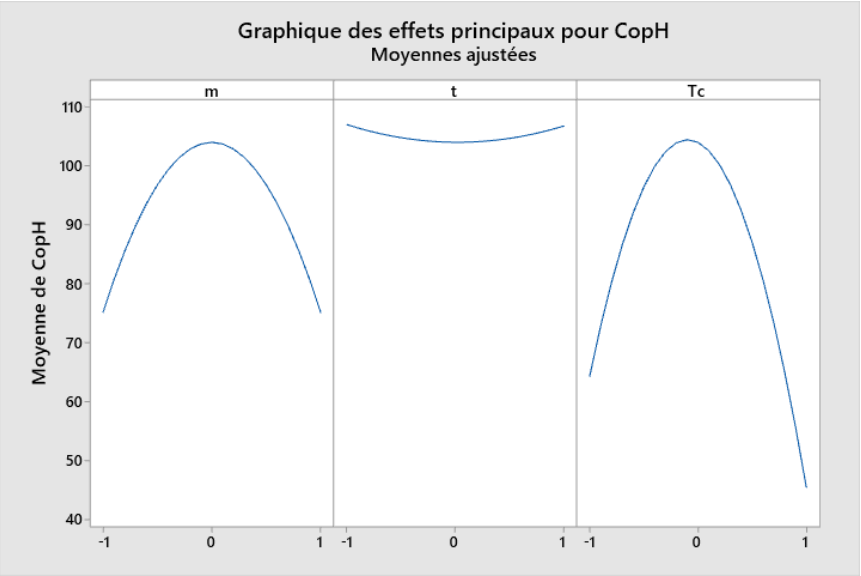


Figure IV.13 : Diagramme des effets principaux pour la quantité de matière adsorbée

D'après la figure **IV.13** on a :

- Pour la masse du charbon actif m, le taux d'abattement de la DCO augmente avec l'augmentation de la masse jusqu'à une valeur optimale située au niveau moyen du domaine étudié, puis diminue pour les valeurs les plus élevées.
- Pour le temps de contact t, on observe une légère augmentation d'élimination avec l'augmentation du temps de contact, ce qui montre que son influence sur la réponse reste relativement faible par rapport aux autres facteurs.
- Pour la température Tc, le taux d'abattement augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur maximale au niveau intermédiaire de la température, puis diminue rapidement lorsque la température continue d'augmenter. Ce facteur présente l'effet le plus marqué sur la réponse étudiée.

IV.4.6. Diagrammes des effets d'interactions des facteurs sur l'adsorption

Les graphiques d'interaction (figure IV.14.) servent à illustrer l'effet des interactions dans le cadre d'une analyse de variance (ANOVA) ; ils montrent clairement comment l'effet d'un facteur dépend du niveau d'un autre facteur.

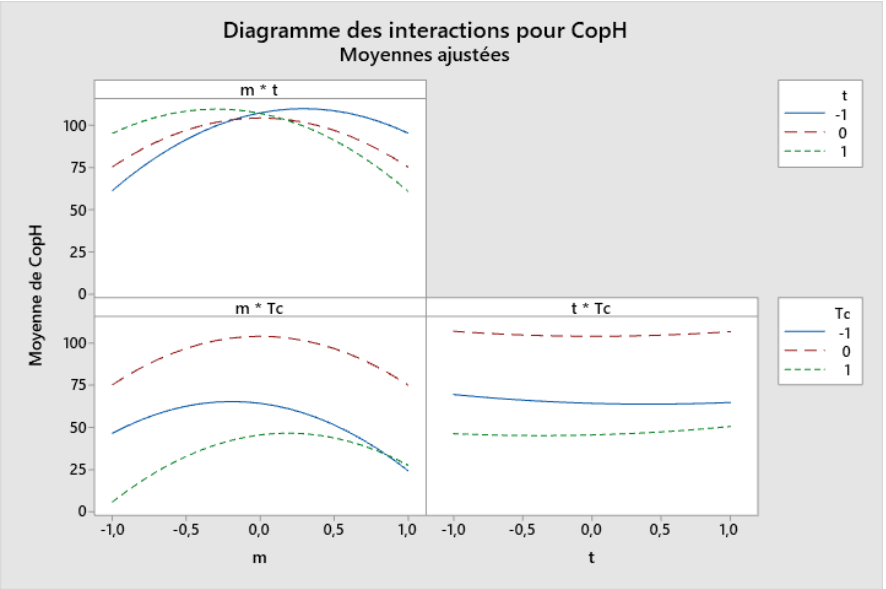


Figure IV.14: Diagramme des effets principaux pour l'adsorption

En examinant les interactions illustrées dans la figure IV.14, nous pouvons analyser l'influence des facteurs comme suit :

Interaction (m * t) :

On remarque que les courbes ne sont pas tout à fait parallèles et se croisent à des valeurs proches de (0,0). Cela indique l'existence d'une interaction entre les facteurs m et t. Il apparaît que l'influence du facteur m sur la moyenne dépend du niveau pris par le facteur t.

Au niveau (t=1), la courbe est plus basse que celle des autres niveaux aux extrémités de l'intervalle.

Réaction (m * Tc) :

On observe ici des courbes nettement incurvées (effet quadratique/non linéaire). Les lignes pointillées (qui représentent différents niveaux de Tc) ne sont pas parallèles, ce qui indique une interaction entre m et Tc. On remarque que la valeur maximale de la moyenne varie clairement en fonction de la variation du niveau de Tc.

Interaction (t * Tc) :

Ce graphique montre une plus grande stabilité ; en effet, les courbes sont quasi parallèles et presque horizontales. Cela signifie que l'interaction entre t et Tc est très faible, voire quasi inexistante ; en d'autres termes, l'influence de t sur la moyenne ne varie pas de manière notable lorsque les niveaux de Tc changent.

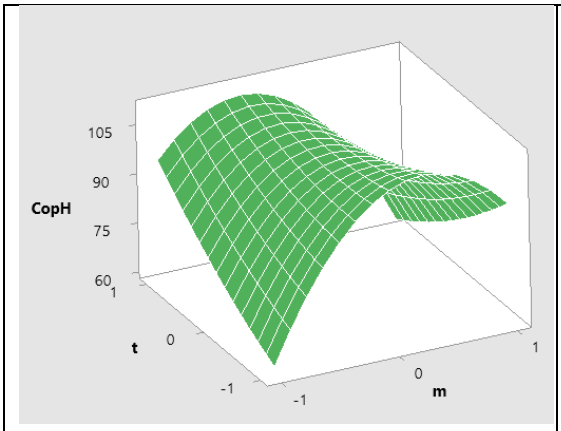
IV.4.7. Graphiques de surfaces et des contours

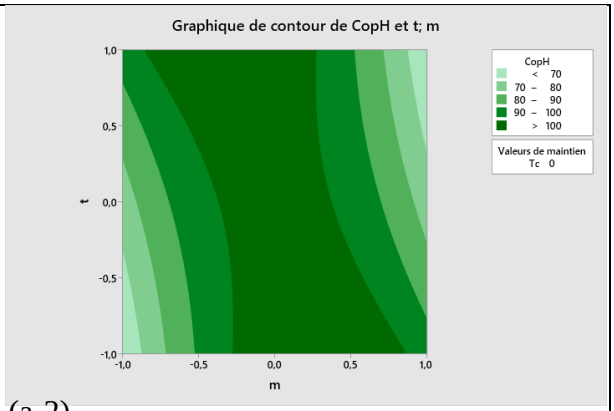
A partir du modèle mathématique validé et à l'aide du logiciel, on réalise les diagrammes de surfaces en 3D et les graphiques des contours 2D. Ces graphiques permettent de rechercher des solutions optimales plus désirables avec une meilleure précision possible. Cela nous permet

d’examiner les résultats plus nettement. Les courbes de contour sont générées à l’aide du logiciel MINITAB 19 par la combinaison des trois facteurs induits. Nous avons choisi à chaque fois deux facteurs représentés sur les axes X et Y. La valeur de la réponse est représentée par une région ombragée dans la courbe de contour 2D.

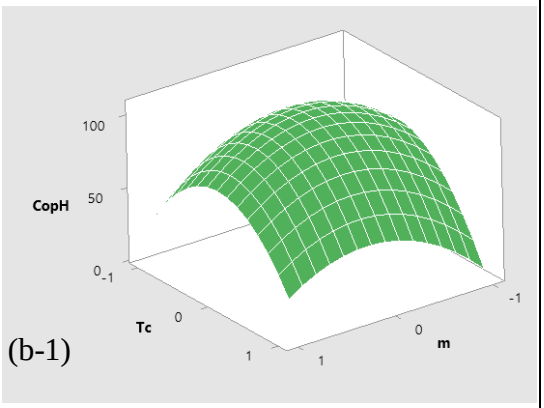
Ces graphiques sont rassemblés dans la figure IV.15. Les graphiques à droite représentent les diagrammes de surfaces en trois dimensions pour chaque couple de facteurs, tandis que les graphiques à gauche présentent leurs projections en courbes de contours 2D.

À titre d'exemple, la figure (a-1) illustre la variation du taux d’abattement (DCO) en fonction des facteurs m et t. On peut y observer l'évolution globale de la réponse DCO suivant la variation de ces deux facteurs. La réponse est minimale aux extrémités des plages de variation. Une évolution marquée de DCO est observée le long de la diagonale, indiquant une dépendance combinée de ces deux paramètres. La valeur maximale de DCO est atteinte au voisinage du point central (m, t) = (0, 0), avec une valeur proche de 100 mg/L.

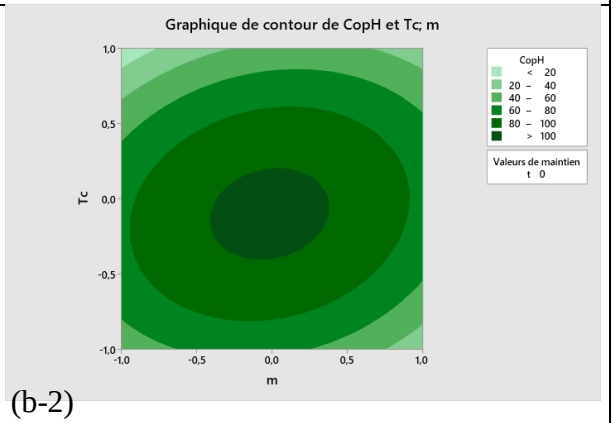




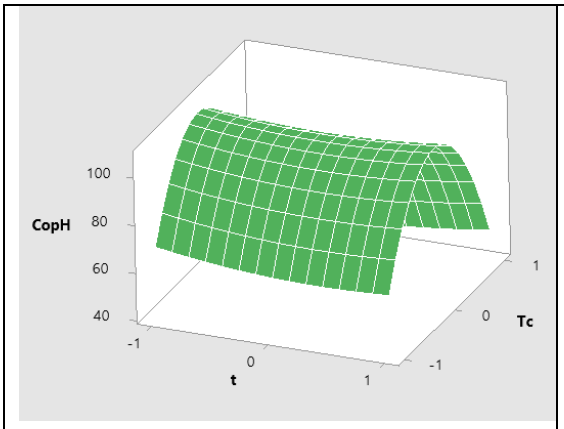
(a-2)



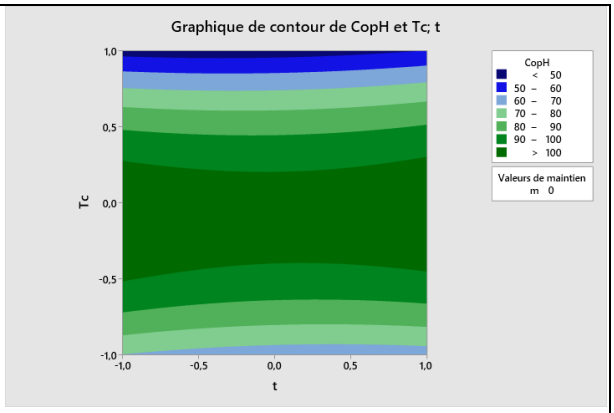
(b-1)



(b-2)



(c-1)



(c-2)

Figure IV.15: Diagrammes de surfaces pour l'adsorption

Interaction (b-1) et (b-2) [Facteurs m et Tc] : Ces graphiques révèlent un comportement en "dôme" (surface de type quadratique). Le sommet du dôme dans la figure (b-1) représente la région où la réponse est maximale. La courbe de contour (b-2) confirme cette observation par une zone centrale sombre, indiquant que l'optimum se situe dans une plage précise pour m et Tc (proche de 0).

Interaction (c-1) et (c-2) [Facteurs t et Tc] : La surface de réponse est ici plus plane, ce qui traduit une sensibilité moindre de la réponse aux variations combinées de t et Tc par rapport aux autres interactions. Les zones de contour (c-2) montrent des variations plus progressives, indiquant que l'effet de ces deux facteurs sur la capacité d'adsorption est plus stable dans la zone étudiée.

V.1. Conception et mise au point des supports adsorbants

Afin de faciliter l'utilisation du matériau adsorbant élaboré et d'améliorer ses conditions d'application dans le traitement des eaux, une étape de conception de supports adaptés a été entreprise. Cette démarche vise à transformer le matériau sous des formes pratiques, faciles à manipuler et à récupérer après traitement, tout en préservant ses propriétés adsorbantes.

V.1.1. Développement de sachets filtrants contenant le matériau adsorbant élaboré

Afin de faciliter l'utilisation du matériau absorbant préparé pour le traitement de l'eau, des sacs de filtration contenant ce matériau ont été mis au point. Chaque sachet contient 2 g de charbon adsorbant. Cette méthode permet de limiter la dispersion des particules dans l'eau et de faciliter leur récupération après utilisation.

Ces sacs ont été utilisés dans une série d'essais pratiques afin d'évaluer leurs performances dans le traitement de l'eau et d'étudier leur efficacité dans différentes conditions de fonctionnement.



Figure V.1 : Sac de filtration (2 g de charbon adsorbant)

V.1.1. Évaluation des performances des sachets adsorbants pour l'élimination des colorants et du chlore

- **Étude de la décoloration des solutions colorées**

Afin d'évaluer les performances des sachets absorbants préparés, une solution colorée à une concentration de 0,1 g/L a été préparée. Deux flacons de laboratoire contenant cette solution ont été utilisés, dans lesquels les sachets absorbants ont été placés.

L'évolution de la décoloration a été suivie en fonction du temps, en effectuant des observations à différents intervalles (15 min, 30 min, 1h et 1h30 min). Une diminution progressive de l'intensité de la couleur a été observée, indiquant le début du processus d'adsorption.

Après une durée de contact de deux heures et demie, une décoloration notable de la solution a été enregistrée, comme le montre la figure ci-contre, ce qui reflète l'efficacité des sachets

adsorbants pour éliminer les substances colorées de l'eau.

Comme le montre **la figure V.2,** une décoloration significative de la solution a été observée après 2 h 30 min de contact :

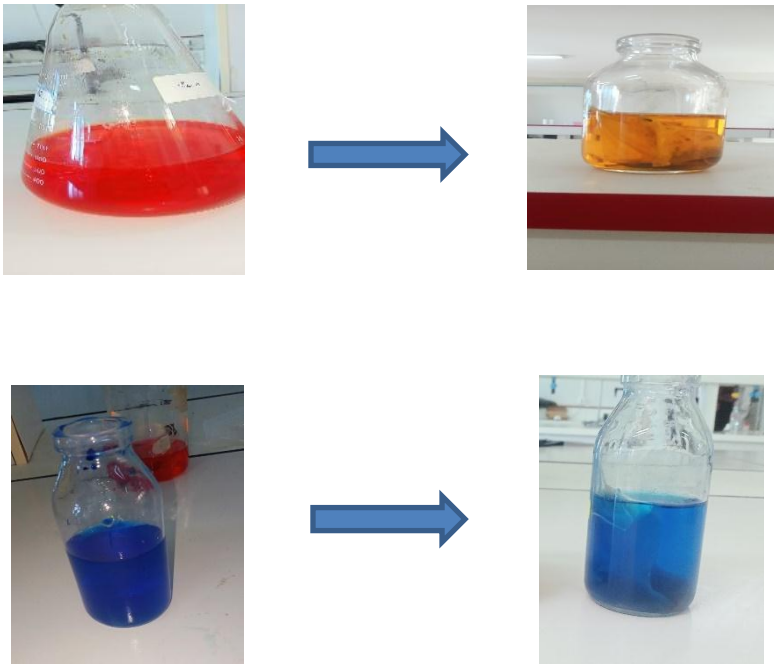


Figure V-2 : *Évolution de la décoloration de deux solutions colorées en présence du sachet adsorbant.*

- **Élimination du chlore par les sachets adsorbants**

Une solution de nitrate d'argent ($AgNO_3$) a été préparée en dissolvant 0,85 g de réactif dans 50 mL d'eau distillée. Une eau chlorée a ensuite été obtenue par ajout de quelques gouttes d'eau de Javel à de l'eau du robinet, puis homogénéisée.

L'échantillon a été réparti dans deux béchers de 50 ml. Dans le premier, du charbon adsorbant a été ajouté et laissé en contact pendant environ 10 minutes, tandis que le second a été conservé sans traitement. Quelques gouttes de chromate de potassium ($K_2\ CrO_4$) ont ensuite été ajoutées à chaque échantillon avant de procéder au titrage par la méthode de Mohr à l'aide de la solution de nitrate d'argent préparée.

Les volumes à l'équivalence obtenus lors du titrage sont présentés dans le tableau V.1.

Tableau V.1 *: Résultats du titrage du chlore avant et après traitement*

Échantillon	C (mol /L)	C (mg /L)
Eau non traitée	0,14	**4963 mg/L**
Eau traitée par le charbon	0,022	**780 mg/L**

adsorbant		

Ces résultats montrent une diminution importante de la concentration en chlore après traitement par le charbon adsorbant, ce qui confirme son efficacité dans l'élimination des espèces chlorées présentes dans l'eau.

Ainsi, la concentration en chlorures diminue de 4963 mg/L à 780 mg/L, correspondant à un rendement d'élimination de 84,3 %.

V.1.1.2. Traitement de l'eau du robinet du stock par des sachets adsorbants

Un échantillon d'eau du robinet a été prélevé puis conservé dans une bouteille en plastique hermétiquement fermée pendant une période d'un mois et demi, durant laquelle il a été soumis aux conditions naturelles de stockage et aux variations de la température ambiante.

Avant le traitement, plusieurs analyses physico-chimiques ont été réalisées, notamment la mesure du pH, de la conductivité électrique (CE), des solides dissous totaux (TDS), de la salinité et de la turbidité, ainsi qu'une évaluation organoleptique préliminaire de l'eau. Les valeurs obtenues avant traitement sont présentées dans **le tableau V.2.** Par la suite, les sachets adsorbants ont été utilisés afin d'évaluer leur efficacité dans l'amélioration de la qualité de l'eau.

Tableau V.2 : *Caractéristiques physico-chimiques de l'eau avant traitement.*

Paramètre	Valeur
pH	8.334
Conductivité électrique (µS/cm)	994
TDS (mg/L)	993
Salinité (ppt)	0.4
Turbidité (NTU)	3.37

Les remarques : Outre les paramètres physico-chimiques présentés dans le tableau V.2, une évaluation organoleptique a été réalisée. L'eau présentait une légère coloration jaunâtre, une odeur liée aux conditions de stockage, ainsi qu'un goût fade et peu appréciable.





***Figure V.3** : Observation visuelle de l'eau avant traitement*

Les valeurs mesurées des différents paramètres physico-chimiques après traitement sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Paramètre/Temps	**15min**	**30min**	**1h**	**2h**	**3h**	**24h**
pH	8.300	8.267	8.252	8.167	8.167	7.300
Conductivité électrique (µS/cm)	972	965	955	948	938	920
TDS (mg/L)	979	968	954	946	944	920
Salinité (ppt)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Turbidité (NTU)	2.35	1.20	0.92	0.71	0.69	0.30

***Tableau V.3 :** Résultats des analyses physico-chimiques avant traitement*

Après traitement par les sachets adsorbants, l'eau a retrouvé des caractéristiques organoleptiques conformes à celles d'une eau potable. En effet, elle est devenue incolore et limpide, sans odeur perceptible. De plus, aucune altération du goût n'a été constatée, ce qui indique une amélioration significative de la qualité sensorielle de l'eau traitée.



***Figure V.4 :** Observation visuelle de l'eau après traitement par les sachets adsorbants.*

V.1.2. Élaboration des disques adsorbants

Dans le but de diversifier les formes d'application du matériau adsorbant élaboré et d'améliorer ses possibilités d'utilisation dans le traitement des eaux, une mise en forme sous forme de disques adsorbants a été envisagée. Cette approche vise à obtenir des structures solides et faciles à manipuler, tout en conservant les propriétés adsorbantes du matériau.

La préparation de ces disques a nécessité l'utilisation d'agents liants afin d'assurer leur cohésion et leur stabilité mécanique. Plusieurs formulations ont ainsi été étudiées dans le but d'identifier les conditions les plus favorables à l'obtention de disques présentant une bonne résistance et une efficacité satisfaisante en milieu aqueux.

Les différentes étapes de préparation ainsi que les essais réalisés sont présentées dans les sections suivantes.

V.1.2.1. Élaboration des disques adsorbants utilisant l'amidon comme agent liant

Pour la préparation des disques adsorbants à base d'amidon, une solution liante a été préparée en dispersant une petite quantité d'amidon dans 100 mL d'eau distillée sous agitation. Le mélange a ensuite été chauffé jusqu'à l'obtention d'un gel homogène.

Le gel obtenu a été incorporé au charbon adsorbant préalablement préparer, puis l'ensemble a été homogénéisé afin d'obtenir une pâte uniforme.

La pâte obtenue a été mise en forme dans un moule adapté puis soumise à une compression de 25 bars afin d'assurer sa cohésion mécanique. Enfin, les disques ont été séchés à l'air libre jusqu'à stabilisation de leur structure.

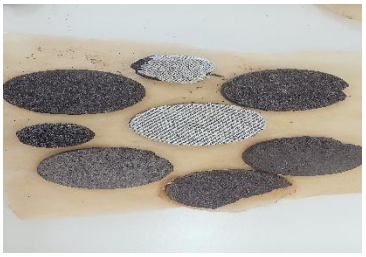


Figure V.5: *Disque adsorbant élaboré à l'aide d'un liant à base d'amidon.*

V.1.2.2. Élaboration des disques adsorbants utilisant l'alginate de sodium comme agent liant

Pour la préparation des disques adsorbants à base d'alginate de sodium, une solution liante a été obtenue en dissolvant 300 mg d'alginate de sodium dans 6 mL d'eau distillée sous agitation jusqu'à formation d'un mélange homogène.

Par la suite, 9 g de charbon adsorbant ont été ajoutés progressivement à la solution obtenue, puis le mélange a été soigneusement homogénéisé afin d'obtenir une pâte uniforme.

La pâte ainsi préparée a été introduite dans un moule puis soumise à une compression de 25 bars afin d'obtenir des disques cohérents. Enfin, les disques ont été séchés à l'air libre jusqu'à stabilisation de leur structure.

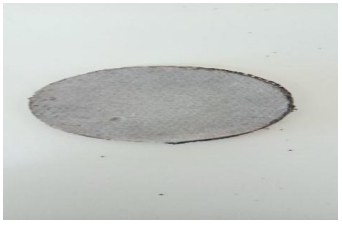


Figure V.6 : *Présentation du disque adsorbant élaboré à base d'alginate de sodium après séchage.*

V.1.2.3. Élaboration des disques adsorbants à base de gomme xanthane

Pour la préparation des disques adsorbants à base de gomme xanthane, une solution liante a été préparée en dissolvant 180 mg de gomme xanthane dans 4 mL d'eau distillée sous agitation jusqu'à obtention d'un mélange homogène.

Par la suite, 9 g de charbon adsorbant ont été ajoutés progressivement à la solution obtenue. Le mélange a été soigneusement homogénéisé afin d'obtenir une pâte uniforme.

La pâte ainsi préparée a ensuite été mise en forme dans un moule puis soumise à une compression de 25 bars, selon la même procédure utilisée pour l'amidon et l'alginate de sodium. Enfin, les disques obtenus ont été séchés à l'air libre jusqu'à stabilisation de leur structure.

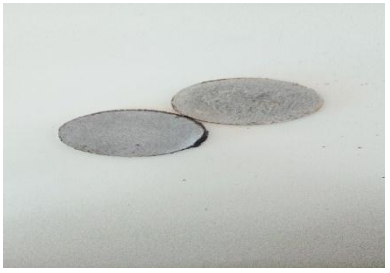


Figure V.7: *Aspect du disque adsorbant à base de gomme xanthane après séchage*

V.1.2.4. Étude comparative des disques adsorbants préparés avec différents agents liants (amidon, alginate de sodium et gomme xanthane)

Une étude comparative des différents disques adsorbants préparés à base d'amidon, d'alginate de sodium et de gomme xanthane a été réalisée afin d'évaluer leur comportement dans le milieu aqueux.

Les disques à base d'amidon ont présenté une faible stabilité, caractérisée par une désagrégation progressive et une perte de cohésion dans le milieu aqueux. De même, les disques à base d'alginate de sodium ont montré une certaine fragilité, avec une tendance à la déstructuration après immersion.

En revanche, les disques à base de gomme xanthane ont présenté un comportement nettement plus stable. Ils deviennent légèrement souples au contact de l'eau tout en conservant leur intégrité structurelle. Après retrait du milieu aqueux et séchage, ils retrouvent leur forme initiale, ce qui traduit une bonne capacité de réversibilité et une meilleure résistance mécanique.

Ainsi, la gomme xanthane s’est révélée être le liant le plus performant parmi les trois agents étudiés, en raison de sa stabilité et de sa cohésion dans le milieu aqueux.

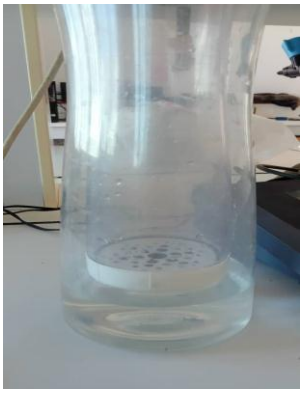


Figure V.8 : *Essai des disques adsorbants en milieu aqueux*

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a porté sur la préparation, la caractérisation et la valorisation d'un charbon actif élaboré à partir de coquilles d'œufs en vue de son application dans le traitement des eaux usées. Cette étude s'inscrit dans une démarche de valorisation d'un déchet agroalimentaire abondant et peu coûteux afin de développer un matériau adsorbant performant et respectueux de l'environnement.

Le charbon actif a été obtenu par activation thermique à 700 °C pendant 2 heures. Le procédé de préparation a conduit à un rendement élevé de **84 %**, associé à un burn-off de **16 %**, traduisant le développement d'une structure poreuse favorable aux phénomènes d'adsorption. La caractérisation physico-chimique a révélé une valeur de **pHpzc égale à 9,5**, indiquant une surface globalement basique susceptible d'interagir avec différents types de polluants. L'étude granulométrique a montré un diamètre moyen de **62,62 µm** et une surface spécifique de **3340,82 cm²/g**, favorisant les échanges entre l'adsorbant et les espèces dissoutes. Les analyses texturales ont mis en évidence un **indice d'iode de 430,72 mg/g** et un **indice de bleu de méthylène de 720,41 mg/g**, révélant une capacité d'adsorption importante et une structure poreuse dominée par les mésopores. L'analyse de Boehm a montré la prédominance des groupes basiques (**22,72 mmol/g**) par rapport aux groupes acides (**16 mmol/g**), ce qui confirme l'activité chimique de la surface du matériau.

L'efficacité du charbon actif élaboré a ensuite été évaluée pour le traitement des eaux usées de la station d'épuration de Bordj Bou Arreridj, dont la DCO initiale était de **373 mg/L**. L'optimisation du procédé par la méthodologie des plans d'expériences de Box-Behnken a permis de mettre en évidence l'influence significative de la masse du charbon actif, du temps de contact et de la température sur l'abattement de la pollution organique. Les modèles statistiques développés ont présenté une excellente adéquation avec les résultats expérimentaux, avec des coefficients de détermination voisins de **0,94**, confirmant leur validité et leur capacité prédictive. Les analyses statistiques ont montré que les effets quadratiques de la masse et de la température ainsi que certaines interactions entre facteurs jouent un rôle majeur dans le processus d'adsorption.

Dans une perspective de valorisation pratique, des sachets adsorbants contenant 2 g de

charbon actif ont été développés. Les essais réalisés ont montré leur efficacité dans l'élimination des colorants ainsi que dans la réduction de la teneur en chlorures, avec un rendement d'élimination atteignant **84,3 %**. Le traitement d'une eau stockée a également permis d'améliorer plusieurs paramètres de qualité, notamment la turbidité qui est passée de **3,37 à 0,30 NTU**, ainsi que la conductivité électrique et les caractéristiques organoleptiques de l'eau. Par ailleurs, la mise en forme du matériau sous forme de disques adsorbants a montré que la **gomme xanthane** constitue le meilleur agent liant parmi ceux étudiés, grâce à sa stabilité et à sa résistance en milieu aqueux.

L'ensemble de ces résultats démontre que les coquilles d'œufs représentent un précurseur prometteur pour la production de charbon actif destiné au traitement des eaux. Le matériau élaboré présente de bonnes propriétés adsorbantes et offre des perspectives intéressantes pour le développement de dispositifs de traitement simples, économiques et durables. Des travaux futurs pourraient être consacrés à l'étude d'autres polluants, à l'optimisation des conditions de préparation du charbon actif et à l'évaluation de ses performances à l'échelle pilote ou industrielle.

ANNEXES

Appareils de mesure utilisés

pH-mètre : mesure du pH**.**



Figure A.1 *: pH-mètre*

Turbidimètre : mesure de la turbidité



Figure A.2 *: Turbidimètre*

Conductimètre : mesure de la conductivité électrique.



Figure A.3 *: Conductimètre*

Appareil d'analyse granulométrique (Tamiseuse et série de tamis) : détermination de la granulométrie du charbon.



Figure A.4 *: Appareil d'analyse granulométrique*

Presse hydraulique utilisée pour l'application de la pression.



Figure A.5 : *Presse hydraulique.*

Réacteur de digestion DCO et spectrophotomètre : détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO).



Figure A.7 *: Réacteur de digestion DCO.*