



Ecole Nationale Polytechnique  
Département de Génie de l'Environnement  
Laboratoire des Biotechnologies  
Environnementales  
et Génie des procédés



# Mémoire de Magister en Ingénierie et Environnement

Option : Biotechnologie et Environnement

Présenté par:

***NOUR Sarah***

Ingénieur d'Etat en Génie Biologique à l'Université des Sciences et Technologies Houari  
BOUMEDIENE

Intitulé

## **Fabrication de charbon actif à propriétés magnétiques à partir de la valorisation d'un déchet naturel**

Soutenu publiquement le 29/09/2012 devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	Pr. ABDI Nadia	Professeur	ENP, Alger.
<b>Rapporteur :</b>	Pr. LOUNICI Hakim	Professeur	Université de Bouira.
<b>Examineurs :</b>	Pr. ADOUR Lydia	Professeur	UMMTO
	Pr. MAAMERI Nabil	Professeur	ENP, Alger.
	Dr. GRIB Hocine	Maître de conférence (A)	ENP, Alger.
<b>Invitée :</b>	M <sup>elle</sup> BAAZIZ Bahia	MA/A	UMMTO

**ENP 2012**

# Remerciements

Louanges à Dieu le tout puissant qui m'a donné volonté et patience afin de compléter et d'achever ce modeste travail.

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés BIOGEP sis à l'Ecole Nationale Polytechnique sous la Direction de Mr Dr. GRIB Hocine, qu'il trouve ici mes remerciements les plus sincères.

Ce présent travail fait partie intégrante de la thèse d'Etat de Mlle BAAZIZ Bahia, MA/A à l'UMMTO, qu'elle trouve ici le témoignage de ma reconnaissance de m'avoir honoré de sa participation dans le jury.

Pour m'avoir suivie de près, et m'avoir encadrée et conseillée tout le long du projet, je tiens à exprimer mes profonds remerciements à mon encadreur, qu'il trouve ici toute ma reconnaissance : Mr le professeur Hakim LOUNICI

J'adresse mes remerciements à Mme. Pr. N. ABDI pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance, ainsi que pour le jugement de ce travail. Je vous adresse mes sincères remerciements pour l'excellente formation que nous avons reçue auprès de vous, Merci pour, votre réelle sympathie. Veuillez trouver l'expression de ma sincère gratitude.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers Mme. L. ADOUR, Professeur à l'UMMTO, d'avoir pris le temps de lire ce manuscrit et de juger le travail qu'il présente en acceptant de faire partie des membres du jury. Recevez l'expression de mon profond respect.

Je remercie également, Pr. N.MAMERI d'avoir pris le temps de lire ce manuscrit et de juger le travail qu'il présente en acceptant de faire partie des membres du jury. Mais aussi pour la qualité de son cours qu'il m'a donné au cours de ma formation. Recevez l'expression de mon profond respect.

Je suis infiniment reconnaissante envers Mr H. GRIB, pour m'avoir permis de préparer ma thèse au sein du laboratoire BIOGEP. Merci à vous également de me faire l'honneur d'examiner mon travail. Recevez l'expression de ma profonde gratitude et de mon profond respect.

Un grand merci également à Monsieur A.R BALI, le coordonnateur de l'école doctorale « INGENIERIE et ENVIRONNEMENT », qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

J'adresse aussi ma vive reconnaissance à tous mes enseignants pour la formation qu'ils m'ont donnée.

Je tiens à remercier chaleureusement toute l'équipe du laboratoire pour leur accueil, leur aide et tous les bons moments que j'ai pu passer pendant mes deux années de présence.

Enfin, je remercie très sincèrement toutes les personnes ayant de près ou de loin contribué à l'accomplissement de ce travail.

# Dédicaces

A mes très chers **parents** sans eux, je ne serais pas là ! Je les remercie énormément pour l'ensemble de ce qu'ils ont fait pour moi. J'espère être toujours à la hauteur de vos espérances et ne jamais vous décevoir. Je pris Dieu qu'il vous garde et vous protège.

A mes très chères sœurs **Daouia**, et **Dyna**. A mes frères **Mohamed** et **Hicham**. Pour leur amour, leur soutien dans les moments difficiles, et pour être toujours là pour moi, pour ces bons moments que nous avons passer en voiture...

A ma toute chère famille, de près et de loin.

A mes cousins et cousines particulièrement, à **Maroua**, **Sihem**, **Soumia**, **Amira**, **Fatma ezohra**, **Karim**, **Sid Ali** et surtout **Mohamed**.

A tous mes collègues du laboratoire BIOGEP, avec qui j'ai partagé des moments INOUBLIABLES. Surtout **Leila**, **Asma**, **Assira**, **Rabab**, **Malika**, **Naouara**, **Wassila**, **Wiwî**, **Raïda**, **Bahia**, **Fariza**, **Oum essad**, **M'hamed**, **Mustapha**, **Fethi**, **Hicham**, **Badro** et **Imed**.

A tous mes amis sans exception et surtout **Latifa**, **Selma**, **Naziha**, **Feriel**, **Rym**, **Imene**. Sans oublier un remerciement particulier pour **Sabrina**, **Dihiya**, **Mohamed** et **Mustapha** pour votre présence et votre soutien dans les moments difficiles et pour tous les moments qu'on a vécu ensemble.

A mes Amis de toujours, **Samira**, **Saliha**, **Karima**, **Rym**, **Souhila**, **Fella**, **Lati**, **Zolla**, **Aïcha**, **Halima**, **Selma**, **Ahmed**, **Rabah**, **Fateh**, et **Anis**.

A **Maroua** et **Hakim**, c'est ici l'occasion de vous témoigner toute ma reconnaissance, merci de m'avoir soutenu et d'avoir supporté mes humeurs dépressives ces dernières années, merci pour tous ce que vous avez fais pour moi.

A toutes les personnes que j'aime et qui me sont chères. A tous ceux qui m'ont aidé et soutenu pendant tout mon cursus universitaire.

A tous mes collègues PFE des différentes promotions, je leur souhaite à tous un avenir brillant. Et enfin bon courage et bonne réussite à tous mes collègues de promotion.

Je dédie ce travail, et qu'il soit un sentiment de reconnaissance.

Sara

## Liste des abréviations

### **Symbole Désignation**

°C : Degré Celsius.

µm : Micromètre.

µo : Perméabilité du vide (H/m).

A : Constante dépendante du couple : adsorbant- adsorbât.

A/m : Ampère par mètre.

Å : Angstrom.

AMI-25 : Produit de contraste superparamagnétique (comercial).

B : Champ d'induction magnétique.

B.E.T : Brunauer-Emmet-Teller.

Br : Champ rémanent.

C16 : Acide gras insaturé à 16 carbones.

C18 Acide gras insaturé à 18 atomes de carbone.

CA : Charbon Actif.

CAG : Charbon Actif en Grains.

CAP : Charbon Actif en Poudre.

Ce : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre.

cm<sup>3</sup> : Centimètre cube.

COI : le Conseil Oléicole International.

Cs : Concentration du soluté à l'état de saturation.

dH/dx : Flux magnétique.

D<sub>MD</sub> : Le diamètre critique des particules magnétiques.

F : Force de l'aimant.

g : Grammes.

g·m<sup>-3</sup> : Grammes par mètre cube.

H : Le champ magnétique.

Hc : Le champ coercitif.

IUPAC : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

K : La constante d'anisotropie.

K : La constante de Boltzmann.

k<sub>1</sub> et k<sub>2</sub> : Des constantes cinétiques.

kcal/kg : Kilocalories par kilogramme.

kcal/mole : Kilocalories par mole.

k<sub>d</sub> : Constante de dissociation.

k<sub>d</sub> : La constante de diffusion.

K<sub>fr</sub> : Constante caractéristique du système adsorbant-adsorbat pour une température donnée.

kg/m<sup>3</sup> : Kilogramme par mètre cube.

k<sub>l</sub> : L'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant.

kT ; L'énergie de l'agitation thermique.

KV : L'énergie d'anisotropie.

kWh/kg : Kilowatt par kilogramme.  
M : L'aimantation de l'échantillon.  
m : Masse de l'adsorbant (g).  
 $m^2/g$ : Mètre carré par gramme.  
 $m^3/kg$  : Mètre cube par kilogramme.  
mg : Milligramme.  
mg/l : Milligramme par litre.  
MIEX : Résine magnétique (commerciale).  
min : Minutes.  
ml/g : Millilitre par gramme.  
mm : Millimètre.  
 $mol. g^{-1}$  : Moles par gramme.  
Ms : L'aimantation à saturation d'un matériau.  
n : Constante caractéristique du système adsorbant–adsorbat.  
nm : Nanomètre.  
 $N_{MD}$  : Le facteur démagnétisant pour un monodomaine.  
pH : Potentiel d'hydrogène.  
Q(t) : La quantité de soluté adsorbé au temps t.  
 $Q_0$  : La quantité initiale de soluté.  
 $Q_{eq}$  : La quantité de soluté adsorbé à l'équilibre.  
 $Q_{max}$  : Capacité ultime d'adsorption.  
T : La température thermodynamique.  
t : Temps de la l'expérience en minutes.  
T : Tesla.  
TC : Température de Curie.  
TDM : Tomodensitométrie.  
TN : Température de Néel.  
USB : Unités Structurales de Base.  
X : Quantité du soluté adsorbé (mg).  
ZTM : Zone de Transfert de Matière.  
 $\gamma$  : L'énergie de la paroi.  
 $\mu_B$  : Magnétons de Bohr.  
 $\chi$  : La susceptibilité magnétique d'un matériau.  
 $\chi_M$  : Susceptibilité magnétique maximale.

# *Table des matières*

<b>Introduction</b>	<b>01</b>
<b>Chapitre I : Le Charbon Actif</b>	
I.1 Introduction	03
I.2 Origine	03
I.3 La fabrication du charbon actif	04
I.3.1 La calcination	04
I.3.2 L'activation	04
I.3.2.1 Activation physique	04
I.3.2.2 Activation chimique	04
I.4 Caractéristiques du charbon actif	05
I.4.1 Propriétés physiques	05
I.4.1.1 Structure (texture)	05
I.4.1.2 Structure poreuse	05
I.4.2 Propriétés chimiques	06
I.5 Les différentes formes du charbon actif	07
I.5.1 Charbon actif en poudre	07
I.5.2 Charbon actif en grains	08
I.6 Régénération du charbon actif	09
I.6.1 La régénération thermique	09
I.6.2 La régénération biologique	09
I.6.3 La régénération chimique	09
I.7 Domaines d'utilisation	09
<b>Chapitre II : Généralités sur l'adsorption</b>	
II.1 Définition de l'adsorption	11
II.2 Nature et origine de l'adsorption	11
II.2.1 Origine du phénomène	11
II.2.2 Nature du phénomène	12
II.2.2.1 Adsorption physique ou physisorption	12
II.2.2.2 Adsorption chimique ou chimisorption	12
II.3 Autres types d'adsorption	13
II.4 Facteurs influençant l'adsorption	14
II.4.1 Nature et caractéristiques de l'adsorbant	14
II.4.2 Nature et caractéristiques de l'adsorbat	14
II.4.3 Facteurs physiques	15
II.4.4 Nature du solvant	15
II.4.5 Les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange	15
II.5 Mécanisme de l'adsorption	16
II.6 Les paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants	16
II.6.1 Capacité d'adsorption	17
II.6.2 Cinétique d'adsorption	17
II.6.2.1 Modèle pseudo-ordre 1	17
II.6.2.2 Modèle pseudo-ordre 2	18
II.6.2.3 Modèle de diffusion intra-particulaire	18
II.7 Equilibre de l'adsorption	18
II.7.1 Classification des isothermes d'adsorption	19
II.7.2 Modélisation des isothermes d'adsorption	20

II.7.2.1	Modèle de LANGMUIR	20
II.7.2.2	Modèle de FREUNDLICH	21
II.7.2.3	Modèle de TEMKIN	21
II.7.2.4	Modèle de B.E.T	22

### **Chapitre III : Le Magnétisme**

III.1	Le magnétisme	23
III.1.1	Généralités	23
III.1.2	Structuration en domaines des matériaux magnétiques	27
III.1.3	Les oxydes de fer (magnétite et maghémite)	28
III.1.3.1	Structure magnétique	28
III.1.3.2	Influence de la réduction de la taille des particules sur les propriétés magnétiques	29
III.1.3.3	Propriétés magnétiques des nanoparticules des oxydes de fer.	30
III.1.3.4	Stabilité chimique de la magnétite	30
III.1.3.5	Stabilité thermique	30
III.2	La séparation magnétique	31
III.2.1	Historique de la séparation magnétique	31
III.2.2	Le but	32
III.2.3	Principe	32
III.2.4	Domaines d'utilisation	33

### **Chapitre IV : La valorisation des sous produits oléicoles**

IV.1	Production oléicole	35
IV.1.1	Le fruit	35
IV.1.2	Mise en œuvre des olives	36
IV.2	Les sous produits de l'oléiculture	37
IV.2.1	Grignons d'olives	37
IV.2.1.1	Grignons bruts	37
IV.2.1.2	Grignons épuisés	37
IV.2.2	Margine	38
IV.3	Composition physique et chimique	38
IV.3.1	l'olive	38
IV.3.2	le grignon	38
IV.4	Valorisation des grignons d'olive	40

### **Chapitre V : Matériels et Méthodes**

V.1	Matériels	41
V.1.1	Matériels fixes	41
V.1.2	Matériaux précurseurs	41
V.1.2.1	Grignons d'olive	41
V.1.2.2	Bleu de méthylène	41
V.1.2.3	Agent magnétisant	44
V.2	Méthodes	44
V.2.1	Méthodes de traitement	44
V.2.1.1	Carbonisation	44
V.2.1.2	Activation physique	45
V.2.1.3	Imprégnation magnétique	47
V.2.1.4	Induction magnétique	47
V.2.1.5	Isothermes d'adsorption	47
V.2.1.6	Cinétique d'adsorption	48
V.2.1.7	Séparation magnétique	48
V.2.2	Méthodes de caractérisation	49

V.2.2.1 Taux d'humidité et taux de cendres	49
V.2.2.2 Densité apparente	50
V.2.2.3 Volume poreux et porosité	50
V.2.2.4 Densité réelle	51
V.2.2.5 Le burn-off	51
V.2.2.6 Le pH	52
V.2.2.7 Indice du Bleu de méthylène	52
V.2.2.8 Indice d'Iode	52
V.2.2.9 Mesure de l'induction	53

## **Chapitre VI : Résultats et Discussions**

VI.1 Fabrication et caractérisation du charbon actif classique	54
VI.1.1 Détermination des paramètres opératoires de la calcination	54
VI.1.2 Activation et caractérisation des charbons actifs obtenus	60
VI.2 Fabrication et caractérisation du charbon actif magnétique	62
VI.2.1 Etude de l'influence de la basicité sur l'imprégnation	62
VI.2.1.1 Etude de l'influence du pH sur la qualité de séparation	62
VI.2.1.2 Etude de l'influence de la teneur en traceur	65
VI.2.1.3 Etude de l'intensité de l'induction sur la qualité de séparation	67
VI.2.1.4 Etude de l'influence de la nature de l'adsorbant	70
VI.2.1.5 Etude de l'influence de la nature du traceur magnétique	72
VI.2.2 Etude de l'influence de l'acidité sur l'imprégnation	74
VI.2.2.1 Etude de l'influence du pH sur la qualité de séparation	74
VI.2.2.2 Etude de l'influence de la teneur en traceur	76
VI.2.2.3 Etude de l'influence de la durée de l'imprégnation	77
VI.2.2.4 Etude de l'influence de la nature de l'adsorbant	78
VI.2.2.5 Etude de la vitesse d'activation sur la qualité de la séparation	79
VI.2.3 Application de la séparation magnétique après test d'adsorption	81
VI.2.4 Caractérisation des charbons actifs magnétiques obtenus	82
VI.3 Etude des capacités d'adsorption des charbons actifs de valorisation magnétiques et classiques vis-à-vis du bleu de méthylène	82
VI.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption des différents charbons actifs	83
VI.3.1.1 la cinétique d'adsorption du charbon actif magnétique CM 5	83
VI.3.1.2 étude de l'influence de la durée d'activation sur les capacités d'adsorption des charbons actifs magnétiques	84
VI.3.1.3 étude de l'effet de l'imprégnation sur la capacité d'adsorption des charbons obtenus	86
VI.3.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption	87
VI.3.2.1 Modèle du pseudo premier ordre	87
VI.3.2.2 Modèle du pseudo second ordre	88
VI.3.2.3 Modèle de diffusion intra-particulaire	90
VI.3.3 Les isothermes d'adsorption	91
VI.3.3.1 Le Modèle de Langmuir	92
VI.3.3.2 Le Modèle de Freundlich	93
VI.3.3.3 Le Modèle de Temkin	94
<b>Conclusion et Perspectives</b>	<b>97</b>



## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Structure du charbon actif	05
<b>Figure II.1</b> : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	16
<b>Figure II.2</b> : Classification des isothermes d'adsorption	19
<b>Figure III.1</b> : Représentation schématique de l'évolution des domaines avec un champ magnétique externe croissant	27
<b>Figure III.2</b> : Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué	27
<b>Figure III.3</b> : tri sélectif par les nanoparticules magnétiques	32
<b>Figure IV.1</b> : Composition physique de l'olive et section transversale	36
<b>Figure V.1</b> : Spectre UV-visibles du bleu de méthylène	43
<b>Figure V.2</b> : Protocole de la carbonisation	45
<b>Figure V.3</b> : Protocole de l'activation physique	46
<b>Figure VI.1</b> : Evolution du rendement massique de la calcination en fonction de la masse introduite, pour des températures et temps différents	56
<b>Figure VI.2</b> : Les variations du rendement massique de la calcination en fonction de la température pour les différents temps de contact étudiés	58
<b>Figure VI.3</b> : Les variations du rendement massique en fonction du temps, pour les différentes températures étudiées	60
<b>Figure VI.4</b> : Evolution du taux de la séparation magnétique en fonction du temps d'induction, pour les différents pH étudiés. $B=2\text{mT}$ , $m=0.3\text{g}$ , $R=0.25\text{mmol/g}$ , $T^\circ=800^\circ\text{C}$ , $v=5^\circ\text{C/min}$ , GO	64
<b>Figure VI.5</b> : Représentation des rendements de séparation magnétique pour les différents pH étudiés. $B=2\text{mT}$ , $m=0.3\text{g}$ , $R=0.25\text{mmol/g}$ , $T^\circ=800^\circ\text{C}$ , $v=5^\circ\text{C/min}$ . GO, $t_{\text{ind}}=60\text{min}$	64
<b>Figure VI.6</b> : Evolution du rendement de séparation magnétique en fonction du temps d'induction, pour différentes teneurs en oxyde. $B=2\text{mT}$ , $m=0.3\text{g}$ , $T^\circ=800^\circ\text{C}$ , $v=5^\circ\text{C/min}$ . GO	65
<b>Figure VI.7</b> : Représentation des rendements de séparation magnétique pour les différentes teneurs en oxyde de fer étudiées. $B=2\text{mT}$ , $m=0.3\text{g}$ , $T^\circ=800^\circ\text{C}$ , $v=5^\circ\text{C/min}$ . GO, $t_{\text{ind}}=60\text{min}$	66
<b>Figure VI.8</b> : Evolution du taux de la séparation magnétique en fonction du temps d'induction, pour différentes d'induction. HCl à 12M, $R=1.25\text{mmol/g}$ , $m=0.3\text{g}$ , $T^\circ=800^\circ\text{C}$ , $v=5^\circ\text{C/min}$ , GO	67
<b>Figure VI.9</b> : Représentation des taux de la séparation magnétique. (A) : pour différentes valeurs d'induction à $t_{\text{ind}}=60\text{min}$ . (B) : en fonction de l'induction. HCl à 12M, $R=1.25\text{mmol/g}$ , $m=0.3\text{g}$ , $T^\circ=800^\circ\text{C}$ , $v=5^\circ\text{C/min}$ , GO	69
<b>Figure VI.10</b> : Evolution du rendement de séparation magnétique en fonction du temps d'induction, pour les deux précurseurs carbonés imprégnés. $R=1.25\text{mmol/g}$ , $m=0.3\text{g}$ , $T^\circ=800^\circ\text{C}$ , $v=5^\circ\text{C/min}$ , $B=6\text{mT}$	71
<b>Figure VI.11</b> : Représentation des taux de séparation magnétique pour les deux précurseurs carbonés imprégnés. $B=6\text{mT}$ , $R=1.25\text{mmol/g}$ , $m=0.3\text{g}$ , $T^\circ=800^\circ\text{C}$ , $v=5^\circ\text{C/min}$ , $t_{\text{ind}}=60\text{min}$	71
<b>Figure VI.12</b> : Evolution du taux de séparation magnétique en fonction du temps d'induction, pour différents traceurs magnétiques utilisés. $R=1.25\text{mmol/g}$ , $m=0.3\text{g}$ , $T^\circ=800^\circ\text{C}$ , $v=5^\circ\text{C/min}$	72
<b>Figure VI.13</b> : Représentation du taux de séparation magnétique. (A) : en fonction du temps d'induction. (B) : pour différents traceurs magnétiques utilisés pour $t=1\text{h}$ . $R=1.25\text{mmol/g}$ , $m=0.3\text{g}$ , $T^\circ=800^\circ\text{C}$ , $v=5^\circ\text{C/min}$ , GO	73

<b>Figure VI.14 :</b> Représentation du rendement de séparation magnétique pour les différents pH utilisés. $R=0.25\text{mmol/g}$ , $T^{\circ}=800^{\circ}\text{C}$ , $v=5^{\circ}\text{C/min}$ . GO, $t_{\text{im}}=24\text{h}$ . Avec $t_{\text{im}}$ : temps d'imprégnation	<b>75</b>
<b>Figure VI.15 :</b> Evolution du rendement de séparation magnétique pour les différentes teneurs en oxyde de fer utilisées. HCl à 12M, $T^{\circ}=800^{\circ}\text{C}$ , $v=5^{\circ}\text{C/min}$ , GO, $t_{\text{im}}=24\text{h}$	<b>76</b>
<b>Figure VI.16 :</b> Evolution du taux de la séparation magnétique en fonction de la durée de d'imprégnation. HCl à 12M, $R=0.25\text{mmol/g}$ , $T^{\circ}=800^{\circ}\text{C}$ , $v=5^{\circ}\text{C/min}$ , GO	<b>77</b>
<b>Figure VI.17 :</b> Evolution du rendement de séparation magnétique pour les deux précurseurs carbonés imprégnés. HCl à 12M, $R=0.25\text{mmol/g}$ , $T^{\circ}=800^{\circ}\text{C}$ , $v=5^{\circ}\text{C/min}$ , $t_{\text{im}}=48\text{h}$	<b>78</b>
<b>Figure VI.18 :</b> Evolution du rendement de séparation magnétique en fonction de la vitesse d'activation. HCl à 12M, $R=0.25\text{mmol/g}$ , $T^{\circ}=800^{\circ}\text{C}$ . GO, $t_{\text{im}}=48\text{h}$	<b>79</b>
<b>Figure VI.19 :</b> Photos montrant la séparation magnétique du charbon actif magnétisé élaboré à partir de la valorisation des grignons d'olive. Après adsorption du BM à une concentration initiale de 5mg/l	<b>81</b>
<b>Figure VI.20 :</b> Evolution de la capacité d'adsorption Q du BM sur CM 5 en fonction du temps de contact : $[\text{BM}]_0=5\text{mg/l}$ ; $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$ ; $m_{\text{CM } 5} = 20\text{mg}$	<b>83</b>
<b>Figure VI.21 :</b> Evolution de la capacité d'adsorption Q du BM sur le CM 20 en fonction du temps de contact: $[\text{BM}]_0=5\text{mg/l}$ ; $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$ ; $m_{\text{CM } 20} = 20\text{mg}$	<b>84</b>
<b>Figure VI.22 :</b> Evolution de la capacité d'adsorption Q du BM sur les charbons actifs magnétiques en fonction du temps de contact: $[\text{BM}]_0=5\text{mg/l}$ ; $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$ ; $m_{\text{CM}} = 20\text{mg}$	<b>85</b>
<b>Figure VI.23 :</b> Les capacités d'adsorption à l'équilibre pour les deux charbons actifs magnétiques : $[\text{BM}]_0=5\text{mg/l}$ ; $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$ ; $m_{\text{CM}} = 20\text{mg}$	<b>85</b>
<b>Figure VI.24 :</b> Evolution de la cinétique d'adsorption du BM sur les CA. (A) : Le CM et Cl 5. (B) le CM et Cl 20. $[\text{BM}]_0=5\text{mg/l}$ ; $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$ ; $m_{\text{CM}} = 20\text{mg}$	<b>86</b>
<b>Figure VI.25 :</b> Les capacités d'adsorption à l'équilibre pour les différents CA fabriqués $[\text{BM}]_0=5\text{mg/l}$ ; $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$ ; $m_{\text{CM}} = 20\text{mg}$ , $t=45\text{min}$	<b>87</b>
<b>Figure VI.26 :</b> Représentation graphique de la cinétique selon le Modèle premier ordre	<b>88</b>
<b>Figure VI.27 :</b> Représentation graphique de la cinétique selon le Modèle second ordre	<b>89</b>
<b>Figure VI.28 :</b> Représentation graphique selon le Modèle de la diffusion intra particulaire	<b>91</b>
<b>Figure VI.29 :</b> Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif CM 5	<b>92</b>
<b>Figure VI.30 :</b> Linéarisation de l'isotherme d'adsorption pour le BM selon le modèle de Langmuir	<b>93</b>
<b>Figure VI.31 :</b> Linéarisation de l'isotherme d'adsorption pour le BM selon le modèle de Freundlich	<b>94</b>
<b>Figure VI.32 :</b> Linéarisation de l'isotherme d'adsorption pour le BM selon du Modèle de Temkin	<b>95</b>

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.1</b> : Classification et caractéristiques des pores	<b>06</b>
<b>Tableau I.2</b> : Les fonctions de surface	<b>07</b>
<b>Tableau I.3</b> : Les avantages et inconvénients du charbon actif en grains et en poudre	<b>08</b>
<b>Tableau II.1</b> : Tableau comparatif entre la physiosorption et la chimisorption	<b>13</b>
<b>Tableau III.1</b> : Classification des matériaux magnétiques en fonction de l'orientation des moments magnétiques individuels en présence d'un champ magnétique	<b>24</b>
<b>Tableau III.2</b> : Susceptibilités magnétiques spécifiques de quelques minéraux	<b>26</b>
<b>Tableau III.3</b> : Susceptibilités magnétiques maximales de quelques minéraux	<b>26</b>
<b>Tableau III.4</b> : Nombre d'électrons célibataires, moment magnétique observés et calculés par unité de formule, exprimés en magnétons de Bohr ( $\mu_B$ )	<b>28</b>
<b>Tableau IV.1</b> : Composition chimique de l'olive mûre en pourcentage de la matière sèche	<b>38</b>
<b>Tableau IV.2</b> : Composition chimique indicative des différents types de grignons	<b>39</b>
<b>Tableau V.1</b> : Matériel utilisé lors de l'élaboration du charbon actif magnétique	<b>42</b>
<b>Tableau V.2</b> : Caractéristiques du colorant utilisé comme modèle de polluant organique	<b>43</b>
<b>Tableau VI.2</b> : Etude de l'influence de la variation de la température de la carbonisation sur le rendement de la calcination	<b>57</b>
<b>Tableau VI.3</b> : Les caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs classiques	<b>61</b>
<b>Tableau VI.4</b> : Etude comparative entre les résultats obtenus lors de l'imprégnation magnétique en présence et absence de la base	<b>80</b>
<b>Tableau VI.5</b> : Caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs obtenus	<b>82</b>
<b>Tableau VI.6</b> : Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour le bleu de méthylène	<b>89</b>
<b>Tableau VI.7</b> : Détermination des constantes de vitesses et des coefficients de diffusion intraparticulaire du BM	<b>91</b>
<b>Tableau VI.8</b> : Les constantes des différents Modèles d'Isothermes étudiées	<b>95</b>

# *Introduction*

## Introduction

---

La protection de l'environnement est depuis longtemps devenue un enjeu économique et politique majeur. Parmi les priorités, figure la sauvegarde des ressources en eau, et la gestion des déchets. Pour pallier ce problème, différents procédés ont été utilisés, telles que l'oxydation, la photolyse par les rayons ultraviolets, l'adsorption sur divers supports ainsi que la dégradation microbienne.

L'adsorption est un moyen répandu pour assurer simplement la séparation des polluants des effluents. De nombreux types de matériaux actifs et de procédés industriels les utilisant ont été testés, principalement en vue d'améliorer la capacité d'adsorption ou les coûts de préparation ou d'utilisation des adsorbants.

Le charbon actif est historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé mais qui est toujours d'actualité. Actuellement, les efforts de recherche portent sur l'utilisation de nouveaux sorbants dérivés de biomatériaux (chitosane, alginate, amidon...) ou produits à partir des déchets agricoles, ainsi que sur le développement de sorbants sélectifs. L'étude de la fixation de polluants dits récalcitrants, c'est-à-dire stables face à des réactions d'oxydation ou de biodégradation, par exemple des composés organiques polycycliques azotés et chlorés, est particulièrement développée.

Par ailleurs, les travaux les plus récents tendent à combiner ces adsorbants entre eux ou avec des objets possédant des propriétés physiques originales de façon à obtenir des matériaux composites multifonctionnels. En particulier, la préparation d'adsorbants magnétiques est en cours de développement pour une utilisation dans des procédés de séparation magnétique.

Ce travail de thèse réalisé au laboratoire de Biotechnologie Environnementale et de Génie des Procédés BIOGEP sis à l'Ecole Nationale Polytechnique, a pour objectif l'élaboration d'un biosorbant magnétique capable d'adsorber des molécules polluantes et est utilisable dans des procédés de séparation magnétique. Il s'inscrit dans une démarche de valorisation des déchets agricoles (des grignons d'olive) et de développement de méthodes de dépollution d'effluents, en réponse au durcissement des normes et du contrôle accru exercé par les agences environnementales.

Le système utilisé est constitué de nanoparticules magnétiques et des particules de grignons d'olive de 2 à 4 mm de diamètre. L'imprégnation de ces derniers, avec l'oxyde de fer leur confère les propriétés magnétiques recherchées et permet de les employer dans des procédés innovants de séparation magnétique.

Le Charbon actif à propriétés magnétiques pourrait ainsi être séparé magnétiquement de l'effluent à traiter, facilitant sa récupération, diminuant les coûts d'extraction des polluants et la formation de déchets secondaires. De plus, L'utilisation de ressources naturelles, renouvelables, et disponibles en grandes quantités permet de développer un produit dont la production a un impact réduit sur l'environnement, et permettant également la valorisation de ce déchet.

# Introduction

---

Ce mémoire est divisé en deux grandes parties. Dans les quatre premiers chapitres, qui représentent la partie bibliographique, nous présentons des généralités qui nous aident à éclaircir et expliquer nos résultats expérimentaux par la suite, nous parlons d'adsorption et de la fabrication du charbon actif, des propriétés des matériaux magnétiques et de la valorisation des déchets oléicoles.

Les chapitres V et VI constituent quant à eux, la partie expérimentale, le chapitre V traite de la description des matériaux et les différentes méthodes de préparation, de caractérisation et d'adsorption, utilisés lors de la préparation de ce mémoire.

Le sixième et dernier chapitre, est consacré à l'étude de l'influence des différents paramètres sur la calcination, l'activation et la qualité de l'imprégnation magnétique. La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents charbons fabriqués (magnétiques ou non magnétiques), la modélisation des isothermes d'adsorption employées pour quantifier les résultats obtenus, de même que l'influence de l'imprégnation magnétique sur les capacités d'adsorption des charbons magnétiques ont été également étudiées.

Enfin, nous exposons les conclusions tirées de l'étude et les perspectives offertes pour compléter les résultats obtenus, notamment pour l'utilisation des charbons magnétiques à une grande échelle.

*Chapitre I :*  
*Le Charbon Actif*

# LE CHARBON ACTIF

## I.1 INTRODUCTION

Parmi les procédés les plus utilisés en traitement des eaux, l'adsorption a pris ces dernières années une place de choix, à cause notamment de la détérioration de la qualité des eaux de surfaces et donc à la nécessité de recourir à des méthodes de traitement de plus en plus poussées.

L'adsorption est utilisée dans le domaine du traitement de l'eau afin d'éliminer les substances humiques (principaux responsables de la coloration des eaux de surface), les goûts et les odeurs, ainsi qu'un bon nombre de substances toxiques non biodégradables (**Mekarzia., 2000**). De nos jours, elle est également utilisée dans le traitement de l'air et à un degré moindre le sol (**Juang *et al.*, 2000**).

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls ceux ayant une surface spécifique de plus de 300 m<sup>2</sup>/g (surface développée par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels les plus couramment utilisés sont : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées (**Ming *et al.*, 2004**).

Le charbon actif est historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé mais qui est toujours d'actualité. Il fut utilisé dans l'Égypte antique pour l'adsorption des mauvaises odeurs dans les procédés de momification, mais ce n'est qu'en début du XX<sup>ème</sup> siècle, que Von Ostreyko (1901), développa industriellement sa fabrication et son utilisation (**Von Oestreko., 1901**).

## I.2 ORIGINE

Les charbons actifs peuvent être préparés à partir d'un grand nombre de matières d'origine animale, végétale ou minérale, riches en matières carbonées. Ils sont issus de lignite, houille, anthracite, tourbe, bois, noix de coco, ou encore de divers résidus carbonés tels que le marc de café, les noyaux d'olives, de dattes, d'abricot, de cerises (**Pollard *et al.*, 1992**).

La fabrication du charbon actif comprend en général deux étapes :



### **I.3 LA FABRICATION DU CHARBON ACTIF**

#### **I.3.1 La calcination**

Appelée également carbonisation. Elle consiste à décomposer thermiquement les matières volatiles, à des températures comprises entre 300 et 600 °C. Il y a expulsion de CO, de CO<sub>2</sub>, d'acides organiques, d'alcools et autres produits volatils, ce qui permet d'obtenir un carbone presque pur, contenant cependant des goudrons et des cendres et ayant une surface spécifique de l'ordre de 5 m<sup>2</sup>/g (**Chitour., 1992 ; Horbez., 1993**).

#### **I.3.2 L'activation**

C'est l'étape clé de la fabrication du charbon actif, car c'est elle qui permet de développer le système poreux et donc d'augmenter la surface spécifique. Il y a deux méthodes principales : l'activation physique et l'activation chimique.

##### **I.3.2.1 L'activation physique**

Dans le cas des procédés dits physiques, le précurseur carboné est carbonisé vers 600-1000°C, en présence d'un oxydant de type de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone, ou d'oxygène (**Chitour., 1992 ; Mekarzia., 2000**).

Sous l'effet conjugué du gaz et de la température, la matrice carbonée va être complètement criblée et l'adsorbant résultant possédera une grande surface spécifique avec une multitude de pores de différents diamètres (**Ahmadpour et al., 1996**).

##### **I.3.2.2 L'activation chimique**

L'activation dite chimique, consiste en une attaque chimique d'un précurseur carboné par des agents activants (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, HCl, KOH, ZnCl<sub>2</sub>...), suivie d'une carbonisation à une température moins élevée que pour l'activation physique (500-600°C).

Les agents activants vont attaquer la matière carbonée, promouvoir des liaisons, rigidifier la matrice carbonée, empêcher la contraction du volume lors de la carbonisation et favoriser le développement des pores dans la structure. La technique de fabrication étant moins brutale, le rendement en charbon actif est supérieur (**Ahmadpour et al., (1996)**).

On procède ensuite au lavage du produit pour éliminer l'excès d'agents activants et de cendres (**Mekarzia., 2000**).

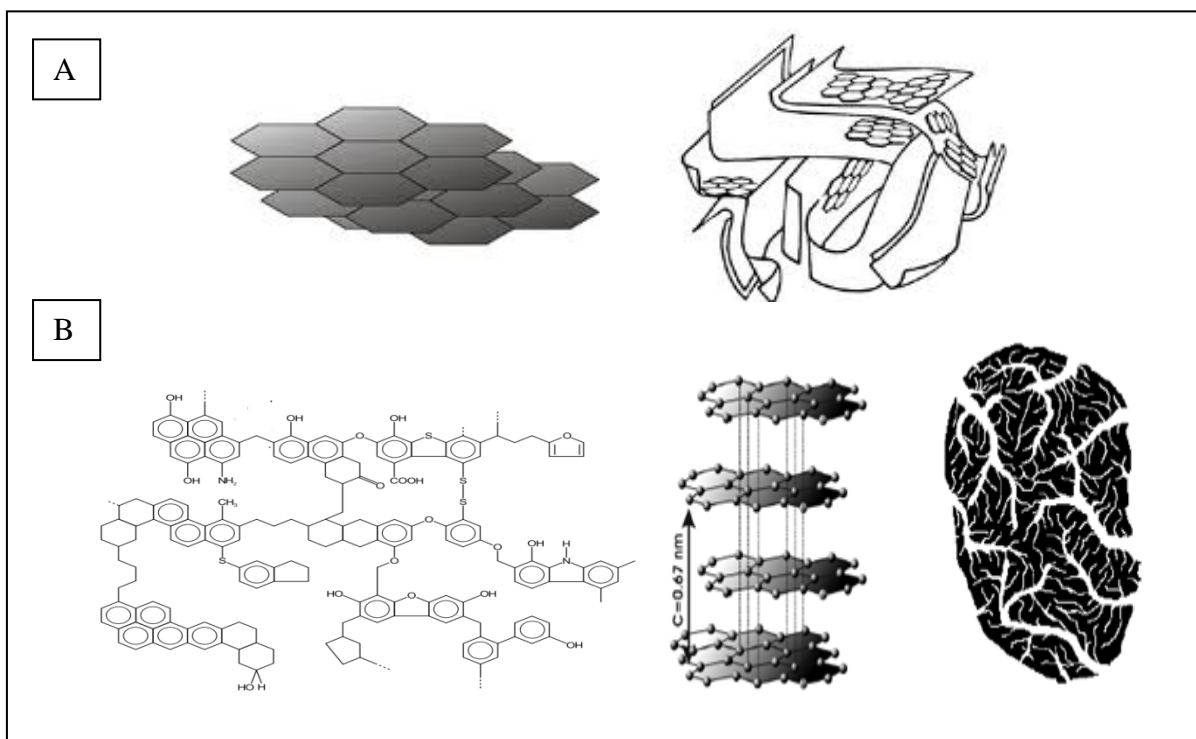
En fonction du matériau d'origine, du type de l'activation et des conditions de mise en œuvre, toute une gamme de charbon actif est obtenue. Leurs surfaces spécifiques peuvent s'étendre de 400 à 2000 m<sup>2</sup>/g (**Slasli et al., 2002**) et même 4000 m<sup>2</sup>/g à l'échelle laboratoire (**Lounici et al., 2002**), leurs distributions de microporosité sont variées et peuvent être adaptés à différents usages (**Gaid., 1982**). Une connaissance des caractéristiques du charbon actif est donc nécessaire avant son utilisation.

## I.4 CARACTERISTIQUES DU CHARBON ACTIF

### I.4.1 Propriétés physiques

#### I.4.1.1 Structure (texture)

La structure interne du charbon activé est constituée d'un assemblage aléatoire de "cristallites" de type graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Base (USB). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon (**Hatem., 2007**).



**Figure 1.1** : Structure du charbon actif. A)- représentations selon Stoeckli d'un modèle d'USB (à gauche) et d'une microstructure (à droite). B)- représentation schématique de la structure chimique (à gauche) et poreuse (à droite) (**Stoeckl et al., 1990 ; Rocher., 2008**).

Cette structure est un empilement de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers, liés par des forces de Van Der Waals (**Hatem., 2007**).

#### I.4.1.2 La structure poreuse

La classification des pores du charbon actif est proposée par Dubinin, et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), elle est fondée sur leurs tailles (**Khitous., 2011**).

Trois catégories de pores ont été définies (**Dubinin et al., 1979**):

- Les **macropores**, dont les rayons sont supérieurs à 50 nm, et qui peuvent être considérés comme des crevasses. La mesure de leur volume peut être faite par injection de mercure à pression élevée ;

- Les **mésopores**, dont les rayons sont compris entre 2 et 50 nm. Ils sont appelés également pores de transition ;
- Les **micropores**, dont les rayons sont beaucoup plus petits, inférieurs à 2 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface (95%) et du volume offerts à l'adsorption (Tableau I.1). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores, et ils n'ont aucun rôle dans l'adsorption (**Dubinin et al., 1979**).

**Tableau I.1** : Classification et caractéristiques des pores (**Dubinin et al., 1979**).

	Rayon en nm	Volume en ml/g	Surface massique en m <sup>2</sup> /g
<b>Macropores</b>	50-100	0.2-0.8	0.5-2
<b>Mésopores</b>	1.8-2	0.02-0.1	25-75
<b>Micropores</b>	< 1.8	0.15-0.5	95% surface totale

#### I.4.2 Propriétés chimiques

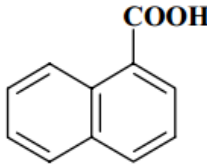
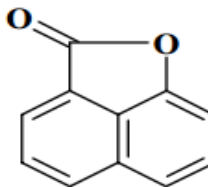
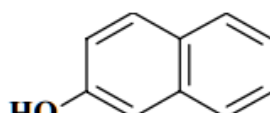
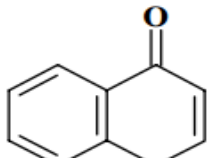
Dans la structure du charbon actif constituée de feuillets polyaromatiques, et surtout aux arêtes des cristaux, on trouve habituellement des hétéroatomes principalement de l'oxygène (de l'ordre de 99%) mais aussi du calcium, du silicium, du magnésium, du soufre (**Gaid et al., 1982**). La plupart des auteurs s'accordent à dire que la surface du charbon actif comporte différentes combinaisons C, H, O et principalement des radicaux carboxyliques –COOH, hydroxyle –OH, lactone et carbonyle (**Boehm., 1964**) c'est-à-dire des fonctions libérant du CO ou du CO<sub>2</sub> (**Puri., 1966**).

BOEHM (**Boehm., 1966**) définit quatre groupes :

- **Groupe I**, fonctions acides relativement faibles (acides carboxyliques), le groupe a été identifié par la possibilité de former des esters hydrolysables ou un chlorure d'acide.
- **Groupe II**, serait constitué par les lactones (structures condensées entre un groupe hydroxyde et un groupe carboxylique).
- **Groupe III**, comprend les fonctions du type phénol (ou émol) qui donnent des éthers non hydrolysables ou des dérivés du trinitrofluorobenzène.
- **Groupe IV**, est le groupe carbonyle. Il est mis en évidence par des réactions de condensation avec l'aniline, le butyrontrile.

Le tableau I.2 regroupe les formules développées des quatre groupes de fonctions de surface proposés par BOEHM (**Boehm., 1966**).

**Tableau I.2** : Les fonctions de surface (**Lautrestte., 2004**).

 <p style="text-align: center;"><b>carboxyle</b> <i>Fonction Carboxyle G.I</i></p>	 <p style="text-align: center;"><b>lactone</b> <i>Fonction Lactone G.II</i></p>
 <p style="text-align: center;"><b>hydroxyle</b> <i>Fonction Hydroxyle G.III</i></p>	 <p style="text-align: center;"><b>carbonyle</b> <i>Fonction Carbonyle G.IV</i></p>

Les sites acides rendent le charbon actif plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface. Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis et ils décroissent lors de l'oxydation (le processus d'activation) (**Puri., 1966 ; Bansal et al., 1988 ; Leon y Leon et al., 1992**).

## **I.5 LES DIFFERENTES FORMES DU CHARBON ACTIF**

On distingue principalement deux types :

### **I.5.1 Charbon actif en poudre (les CAP)**

Le charbon actif en poudre est un réactif pulvérulent de granulométrie très fine de 10 à 50  $\mu\text{m}$ . Sa masse volumique varie selon la fluidisation et le tassement du matériau. La fourchette des valeurs est de l'ordre de 200-600  $\text{kg/m}^3$ . Il est préconisé pour lutter contre les pointes de pollution temporaires ou accidentelles, de pesticides ou de toxiques divers (**Aktas et al., 2007**).

Il peut être utilisé ainsi aussi bien en traitement des eaux qu'en épuration des eaux résiduaires, ou en combinaison avec les traitements de clarification car il est particulièrement efficace pour éliminer les substances organiques responsables des goûts et des odeurs (**Degremont., 1989**).

Le CAP est piégé dans le floc et est éliminé avec les boues hydroxydes, où sa concentration peut atteindre 1000-1500  $\text{g/m}^3$ . Les deux taux de traitement mis en œuvre habituellement, sont compris entre 10 et 30  $\text{mg/l}$  (**Ming Sun et al., 2004**).

### 1.5.2 Charbon actif en grains (les CAG)

Le CAG de 0.5 à 6 mm de diamètre, est utilisé sous forme de lit filtrant ; l'eau à traiter traverse en continu la colonne et est progressivement débarrassée des matières polluantes au fur et à mesure qu'elle rencontre des fractions de CAG de moins en moins saturées, donc de plus en plus actives (**Degremont., 1989**).

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG. Les pesticides et les composés non biodégradables sont les principaux micropolluants organiques à traiter.

Par ailleurs, les travaux les plus récents tendent à combiner ces adsorbants entre eux ou avec des objets possédant des propriétés physiques originales de façon à obtenir des matériaux **composites multifonctionnels**. En particulier, la préparation d'adsorbants magnétiques est en cours de développement pour une utilisation dans des procédés de séparation magnétique.

Les CAG subissent parfois, des traitements complémentaires (agglomération et/ou imprégnation) afin de leur offrir une nouvelle propriété par exemple, une agglomération est nécessaire lorsque la matière première n'est pas suffisamment résistante pour donner directement des granulés ayant les caractéristiques désirées, donc on y rajoute un liant dans le cas de la tourbe et le charbon minéral (**Martin et al., 1991**).

*Adhoum et al., (2004)* et *Monser et al., (2002)*, permettent de fonctionnaliser la surface du charbon actif par des ligands pour adsorber des ions n'interagissant pas avec la surface de carbone non modifiée, par exemple les ions cuivriques, zinciques, cyanide ou chromium.

Les avantages et inconvénients des deux formes de charbon actif sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau I.3 :** Les avantages et inconvénients du charbon actif en grains et en poudre (**Degremont., 1989 ; Desjardins., 1990**).

Le charbon actif en grains		Le charbon actif en poudre	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
-Peut être utilisé en lit fixe. -Utilisé surtout pour l'élimination des micropolluants résistant aux traitements physico-chimiques. -Peut être couplé à la dégradation biologique -Sa régénération est possible, ce qui est intéressant du point de vue économique.	-Cinétique d'adsorption lente de certains produits. -Les filtres à CAG n'éliminent pas le plomb et les autres métaux lourds et n'adoucisent pas l'eau.	-Cinétique d'adsorption très rapide où une grande partie de la surface de contact est directement disponible. -Prix plus intéressant que le CAG, il est 2 à 3 fois moins cher. -Il favorise la floculation-décantation. -Possibilité de surdosage dans la pollution accidentelle.	-Sa régénération est impossible lorsqu'il est récupéré mélangé avec les boues hydroxydes. -Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre. -La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg/l.

## **I.6 REGENERATION DU CHARBON ACTIF**

L'emploi du charbon actif comme adsorbant de molécules organiques se heurte toutefois encore au problème de sa régénération, les liaisons entre la surface et les solutés étant fortes. Différents procédés sont testés en laboratoire, la bio-régénération (**Aktas *et al.*, 2007**), utilisation d'ultrasons (**Hamdaoui *et al.*, 2007**) mais restent à l'état expérimental.

Actuellement, le charbon actif en poudre saturé par des polluants est principalement récupéré sous forme de boues et incinéré. Toutefois, pour les CAG, cette étape se fait généralement selon trois procédés : thermique, chimique ou biologique.

### **I.6.1 La régénération thermique**

Elle consiste à porter le matériau à une température de l'ordre de 1000°C sous atmosphère inerte pour volatiliser les polluants adsorbés (**Mekarzia., 2000**).

### **I.6.2 La régénération biologique**

Elle n'est possible que pour des charbons saturés par des molécules biodégradables et nécessite habituellement un ensemencement de colonies (**Fiessinger *et al.*, 1975**).

### **I.6.3 La régénération chimique**

Elle consiste à laver le charbon saturé avec des réactifs chimiques appropriés, en fonction de la nature des polluants adsorbés. Elle peut consister en un simple lavage avec de l'eau, un acide, une base, un solvant organique ou un réactif d'oxydoréduction.

Il existe également d'autres types de régénération telles celles utilisant l'Infrarouge, l'électrochimie, par effet Joule, à pression réduite ou encore à la vapeur d'eau, méthode réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des produits très volatils (**Le Cloirec., 2003**).

## **I.7 DOMAINES D'UTILISATION**

C'est l'une des techniques de séparation les plus utilisées pour séparer, complexer et purifier des liquides et des gaz dans des domaines variés, allant des industries chimiques et pharmaceutiques, aux applications environnementales. En particulier, l'adsorption liquide - solide est l'un des deux traitements (avec la biodégradation) les plus répandus dans la dépollution des eaux. En général, l'adsorption est une technique utilisée pour éliminer des matières non dégradables et réfractaires aux traitements classiques (**Rangel-Mendez *et al.*, 2009**).

Les applications en phase liquide comptent le traitement de l'eau potable, le traitement de nappes phréatiques, la décoloration, la rétention d'impuretés dans différents procédés chimiques et dans les fabrications alimentaires, la séparation des composés pharmaceutiques ou des composés miniers. Les applications en phase gazeuse sont tout aussi divers : la

récupération de solvants, la protection contre des polluants atmosphériques, la séparation de composés gazeux, le stockage de gaz et enfin la catalyse (**Slasli *et al.*, 2002**).

Le charbon actif est également utilisé comme support d'adsorbants spécifiques (par exemple des ligands de cations métalliques (**Adhoum *et al.*, 2002 ; Monser *et al.*, 2002**), ce qui augmente ses applications dans le domaine de la dépollution. Ou encore comme support d'une biomasse bactérienne qui permet de combiner ses propriétés adsorptives à celles de la dégradation biologique.

***Chapitre II :***  
***Généralités sur l'Adsorption***



## **CHAPITRE II :**

---

# **GENERALITES SUR L'ADSORPTION**

La fixation d'un constituant d'une solution fluide sur un milieu solide est appelée adsorption. On peut comprendre son mécanisme en tenant compte de tous les phénomènes mis en jeu. Ceci a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Il semble que ce terme a été introduit pour la première fois par Kayser en 1881, pour décrire un phénomène de condensation de gaz sur une surface solide, phénomène découvert plutôt par Fantane et Scheels vers 1777. Par contre, l'utilisation et la mise en œuvre du processus d'adsorption sont bien plus anciennes (**Gherbia., 2009**).

Dans ce chapitre, nous présenterons brièvement les différents facteurs qui influent le transfert de masse mis en jeu dans notre étude, des généralités sur l'adsorption, puis quelques modèles mathématiques existant dans la littérature. Enfin, nous mettrons l'accent sur l'étude du mécanisme de l'adsorption et la modélisation de ses isothermes.

### **II.1 DEFINITION DE L'ADSORPTION**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant (**Edeline., 1998**).

Le phénomène de base mis en jeu est donc un transfert de masse à partir de la phase gazeuse ou liquide vers la surface du matériau adsorbant (**Chitour., 2004**). Et il aura lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et la surface du solide (**Robert., 1989**).

### **II.2 NATURE ET ORIGINE DE L'ADSORPTION**

#### **II.2.1 Origine du phénomène**

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui créent un champ de force attractif. Ce champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques Å), mais il est

suffisant pour permettre la fixation des molécules qui se trouvent au voisinage immédiat de l'interface (**Chitour., 1981**).

On distingue deux types de forces attractives :

- Les forces de Van Der Waals (forces physiques) : ces forces ne sont pas sélectives et s'exercent sur une substance quelconque. L'intensité de pareilles forces peut être déterminée par la mesure des différentes chaleurs d'adsorption (**Fripat et Chaussion., 1971**).
- Les forces chimiques : elles sont responsables des liaisons chimiques entre atomes. Lorsqu'elles interviennent, il y a transfert ou mise en commun d'électrons entre le solide et le fluide. Les énergies mises en jeu sont donc plus élevées (**Izquierdo et al., 2011**).

### II.2.2 Nature du phénomène

La force de ce phénomène, et la nature des forces d'attraction impose la distinction de deux types d'adsorption ainsi que leur classification.

#### II.2.2.1 Adsorption physique ou physisorption

C'est une adsorption non spécifique, définie comme étant la condensation des molécules à la surface d'un solide, favorisée par un abaissement de la température (**Cardot., 2010**). Elle est due à l'action des forces qui s'exercent entre la surface du solide et les molécules adsorbées de manière analogue aux forces intermoléculaires de Van Der-Waals et les forces électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique (peu d'échange électronique entre adsorbant et adsorbant) (**Di Benedetto., 1997 ; Kaouah., 2001**). L'énergie de ces liaisons est faible : elle est de l'ordre de 5 kcal/mole, mais elles sont supérieures aux forces reliant les molécules de l'adsorbant entre elles (**Cardot., 2010 ; Chitour., 2004**).

Ce type d'adsorption concerne les molécules peu ou pas polaires, au cours de laquelle l'identité chimique de l'adsorbant reste inchangée; c'est un phénomène réversible car le fluide est non seulement adsorbé rapidement par le solide, mais il est désorbé aisément en diminuant la pression ou en augmentant la température (**Dore., 1997**), et de ce fait son régénération au vu de sa réutilisation est rendue possible (**Cardot., 2010**).

#### II.2.2.2 Adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption implique un transfert d'électrons entre l'adsorbant et la surface du solide. Il y a formation d'une liaison qui spécifie cette adsorption, et qui est favorisée par absorption ou dégagement de la chaleur (**Chitour., 2004**).

Les molécules adsorbées subissent généralement des changements dans leurs structures chimiques, avec la formation d'une liaison chimique covalente et la mise en

commun d'un électron, ou d'une liaison ionique (Cardot., 2010). L'énergie de liaison mise en jeu est beaucoup plus importante que dans le cas de l'adsorption physique, elle varie entre 25 et 400kcal/mole, et le processus est généralement irréversible, il n'y a donc pas de désorption (Cardot., 2010). Le tableau II.1 illustre les caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.

**Tableau II.1 :** Tableau comparatif entre la physisorption et la chimisorption (Chitour., 2004).

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
<b>Liaison</b>	Forces de Van Der-Waals	Liaisons chimiques
<b>Spécificité</b>	Processus non spécifique	Processus spécifique
<b>Désorption</b>	Facile	Difficile
<b>Cinétique</b>	Très rapide et pratiquement indépendante de la température	Très lente
<b>Formation des couches</b>	Formation de monocouche ou multicouches	Formation d'une monocouche seulement
<b>Energie d'activation</b>	Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu	Energie d'activation peut être mise en jeu dans le procédé
<b>Chaleur d'adsorption</b>	Exothermique 1 à 10 kcal/mole	Exothermique 15 à 25 kcal/mole
<b>Température du processus</b>	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbat	plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat.
<b>Identité de l'adsorbat</b>	L'individualité des molécules est conservée.	Destruction de l'individualité des molécules

### II.3 AUTRES TYPES D'ADSORPTION

En outre, la nature des forces attractives influençant l'origine de l'adsorption, il y a la nature du milieu conditionné dans lequel se déroule l'adsorption, qui influe aussi sur sa classification. Et selon ce milieu, on distingue les deux types d'adsorption suivants :

- ***L'adsorption en batch*** : qui fera l'objet de notre étude, elle est à régime statique qui se déroule dans une cuve, où l'adsorbant est mis en contact avec un adsorbat de concentration initiale connue. Elle est décrite essentiellement par les modèles de Langmuir, Freundlich, et Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T). Ces derniers décrivent les équilibres non linéaires entre la quantité adsorbée et la concentration résiduelle en solution à une température constante (Mckay., 2001 ; Sun *et al.*, 2002).
- ***L'adsorption en continu*** : à régime dynamique qui se déroule dans une colonne étagée où l'adsorbant est en contact avec un adsorbat de concentration connue, mais circulant en continu à travers le lit d'adsorbant (Mckay., 2001).

Elle permet de suivre en temps réel l'évolution du traitement d'un effluent liquide ou gazeux, de travailler en continu sans arrêter le traitement, de pouvoir en jouer sur les

conditions opératoires, faire varier les caractéristiques de fonctionnement du filtre, et enfin de pouvoir régénérer l'adsorbant à sa saturation, contrairement aux essais en batch, qui utilisent généralement du charbon actif en poudre, non récupérable et générant beaucoup de boues toxiques (**Kebir., 2009**).

Pour décrire cette adsorption, on utilise des relations de transfert entre phases mobile (liquide) et stationnaire (solide). Et pour cela, le profil de concentration dans les deux phases doit être connu en fonction du temps et de l'espace (**Sun et al., 2002**).

Une description mathématique permet d'écrire sous forme d'équations les différentes étapes se déroulant lors du processus. On citera essentiellement : la méthode stochastique (utilisant une analyse statique), la méthode mathématique (établissement des bilans de matière) et la méthode de la Zone de Transfert de Matière (ZTM) qui utilise le concept de l'étage théorique qui ne tient compte que de l'étape prépondérante dans le transfert (**Galleja et al., 1993**).

### **II.4 FACTEURS INFLUENCANT L'ADSORPTION**

Comme tous les autres phénomènes de transfert de masse, l'équilibre de l'adsorption (entre l'adsorbant et l'adsorbat), ainsi que la capacité d'adsorption, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

#### **II.4.1 Nature et caractéristiques de l'adsorbant**

On parle du volume total des pores, de leur distribution, et de la surface développée du matériau. Ainsi, les adsorbants naturels, n'ayant subi aucun traitement ont une faible surface de 50 à 200 m<sup>2</sup>/g, tandis que les adsorbants industriels présentant des intérêts pratiques, ont une surface supérieure à 500 m<sup>2</sup>/g, et que l'adsorption ou la capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant (**Ruthven., 1984 ; Edeline., 1998**).

Pour leur nature, en règle générale, les solides polaires, tel que l'alumine et le silicagel adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Ce sont des adsorbants énergiques avec l'eau et les alcools. Et les solides non polaires, tel que le charbon actif adsorbent de préférence des substances non polaires (**Edeline., 1998**).

#### **II.4.2 Nature et caractéristiques de l'adsorbat**

Pour une concentration initiale donnée de soluté (adsorbat), il s'établit au bout d'un certain temps, un équilibre entre la concentration du soluté en solution et la masse du soluté adsorbé par unité de surface d'adsorbant (**Robert., 1997**).

La concentration de l'adsorbat joue un rôle important sur l'adsorption, une concentration forte (supérieurs à 0,5 g·m<sup>-3</sup>) donne des capacités d'adsorption élevées, mais exige généralement une régénération *in situ* du matériau poreux du fait de sa saturation rapide (**Le Cloirec., 2003**).

D'autre part, l'adsorption est fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (poids moléculaire), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhyde, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus au moins marqués (**Le Cloirec., 2003**).

Par exemple, les particules ionisées sont plus difficilement adsorbées que celles non ionisées. Et que la présence des groupements OH réduit l'adsorption des particules qui les portent. Nous avons également, la solubilité d'un polluant qui diminue avec la masse moléculaire, et dans ce cas le soluté présente moins d'affinité pour le solvant et plus pour l'adsorbant. Enfin, les substances volatiles sont plus difficilement adsorbées que les moins volatiles (**Edeline., 1998**).

### II.4.3 Les facteurs physiques

- **Température** : l'adsorption est un phénomène exothermique. A pression constante, la quantité adsorbée décroît quand la température augmente, l'élévation de celle-ci peut libérer l'adsorbant : désorption (**Edeline., 1998**).

En règle générale, l'augmentation de la température abaissera non seulement le taux de saturation, mais également l'efficacité. Et par conséquence, il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption (**Le Cloirec., 2003**).

- **pH** : lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important.

### II.4.4 Nature du solvant

Un grand nombre d'expériences a montré que l'adsorption par les solides, de solutés présents en phase liquide était plus importante en solution aqueuse qu'en solution organique (**Chitour., 2004**). D'autres part, un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon que l'un ou l'autre est le plus polaire (**Edeline., 1998**).

### II.4.5 Les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange

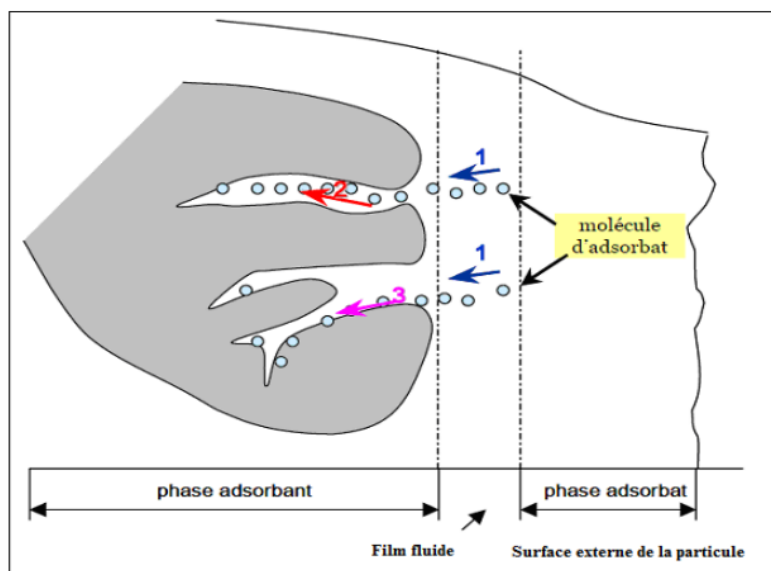
La vitesse relative entre les deux phases solide et liquide (vitesse d'agitation), ainsi que le temps de contact influent d'une manière considérable sur la quantité adsorbée (**Robert., 1997**).

### II.5 MECANISME DE L'ADSORPTION

L'adsorption comme tout processus de transfert est régie par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Ces transferts sont des processus essentiellement diffusionnels, qui s'opèrent au sein d'un grain d'adsorbant et qui comportent les étapes suivantes (**Cardot., 2010**) :

- Première étape : transfert des molécules par diffusion du soluté de la phase liquide aqueuse externe vers la phase aqueuse liquide liée à la particule solide.
- Deuxième étape : transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe de l'adsorption.
- Troisième étape : diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration, et fixation sur les sites particuliers qui sont appelés sites actifs (**Kaouah., 2001**).

La figure suivante illustre le trajet de la molécule venant de la solution et pénétrant dans l'adsorbant :



**Figure II.1** : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain : 1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion en surface (**Richidi., 2010**).

### II.6 LES PARAMETRES D'EVALUATION DE L'EFFICACITE DES ADSORBANTS

L'évaluation de l'efficacité d'un adsorbant consiste en la détermination de sa capacité d'adsorption et des paramètres liés à sa cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbant, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre l'adsorbant et les polluants.

### II.6.1 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est définie comme étant la quantité de polluants que le matériau peut adsorber dans des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligrammes ou millimoles de polluant adsorbé par gramme de matériau sec (**Benamer., 2010**).

### II.6.2 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la variation de la quantité de polluant adsorbé sur un support solide en fonction du temps. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. Cette modélisation a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption (**Rocher., 2008 ; Benamer., 2010**).

Trois étapes limitantes sont généralement considérées :

- le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant.
- la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs.
- la réaction d'adsorption elle-même.

Au cours des expériences d'adsorption, une agitation des solutions est généralement maintenue, ce qui permet de les considérer comme homogènes et de négliger la diffusion des espèces dans le volume de la solution (**Rocher., 2008**).

Trois modèles sont généralement utilisés pour approcher les données expérimentales : pseudo-ordre 1, pseudo-ordre 2 et diffusion intra-particulaire (**Benamer., 2010**).

#### II.6.2.1 Modèle pseudo-ordre 1

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo-ordre 1 a été proposé par Lagergren en 1898. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite avec l'équation II.1.

$$\frac{dQ(t)}{dt} = k_1 \cdot (Q_{eq} - Q(t)) \quad II.1$$

$Q(t)$  est la quantité de soluté adsorbé au temps  $t$  en (mg/g ou mol/g) ;  
 $Q_{eq}$  : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en (mg/g ou mol/g) ;  
 et  $k_1$  une constante cinétique.

Après intégration, on obtient l'équation II.2.

$$\ln(Q_{eq} - Q(t)) = \ln((Q_{eq} - Q_0)) - k_1 t \quad II.2$$

$Q_0$  est la quantité initiale de soluté en (mg/g ou mol/g).

### II.6.2.2 Modèle pseudo-ordre 2

Développé par Y.S. Ho et G. McKay (**Ho et al., 1998**) pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation II.3.

$$\frac{dQ(t)}{dt} = k_2 \cdot (Q_{eq} - Q(t))^2 \quad II.3$$

$Q(t)$  est la quantité de soluté adsorbé au temps  $t$ , en (mg/g ou mol/g) ;  
 $Q_{eq}$  la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en (mg/g ou mol/g) ;  
 et  $k_2$  une constante cinétique.

Après intégration, on obtient l'équation II.4.

$$\frac{1}{Q_{eq}-Q(t)} = \frac{1}{Q_{eq}} + k_2 t \quad II.4$$

Cette équation s'avère plus adaptée pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo ordre 1 pour de nombreux biosorbants (**Ho et al., 1998**).

### II.6.2.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre soluté et site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, Allen et al. (**Allen et al., 1989**) ont montré que la quantité de soluté adsorbé varie en fonction de la racine carrée de  $t$  (équation II.5.)

$$Q(t) = k_d t^{1/2} \quad II.5$$

$k_d$  est la constante de diffusion. Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.

## II.7 EQUILIBRE DE L'ADSORPTION

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption (**Kebir., 2009**).

Une isotherme d'adsorption représente par une courbe, la relation entre la quantité de solutés adsorbés par unité de masse de charbon et leur concentration en solution à une température donnée (**Desjardins., 1997**). Les isothermes d'adsorption sont souvent employées pour établir la capacité maximale d'adsorption des polluants sur des adsorbants.



Ces isothermes sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'équilibre expérimentales dans une plage étendue de concentration et température (Richidi., 2010).

### II.7.1 Classification des isothermes d'adsorption

Selon que l'adsorption se fait en monocouche ou en polycouches, dépendant du système, les chercheurs Brunauer–Emmet–Teller ont classé les différentes isothermes d'adsorption physique en cinq types (Figure II.2).

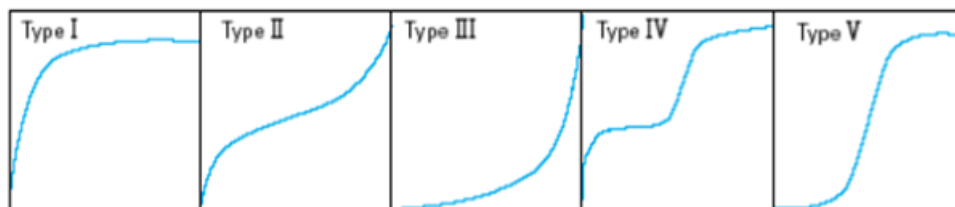


Figure II.2 : Classification des isothermes d'adsorption (Stephen *et al.*, (2003).

- **Type I** : il est relatif à la formation d'une couche monomoléculaire complète adsorbée à la surface d'un solide à micropores de diamètre inférieur à  $25\text{\AA}$  (Chitour., 1981). C'est dans le cas alors où les dimensions des pores sont comparables à celles des molécules adsorbées. Il est typique à l'isotherme de Langmuir (Namane., 2006).
- **Type II** : c'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, elle s'obtient quand il y a formation d'une polycouche après saturation de la surface d'une couche monomoléculaire. Ceci se produit pour des solides ayant une large distribution des pores, dont les dimensions sont supérieures à  $500\text{\AA}$  (Sun *et al.*, 2002).
- **Type III** : elle est observée pour les adsorbants avec une large gamme de taille des pores. L'existence de sites énergétiques préférentiels induit la formation de polycouches dès le début de l'adsorption avant même la saturation de la première couche (Desjardins., 1997 ; Namane., 2006).
- **Type IV** : il suggère la présence de macro-pores comparativement à la taille des molécules à adsorber et à la formation de couches sur la surface externe ou encore sur les parois des pores (Namane., 2006).

Dans ce cas là, les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Et, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète (Stephen *et al.*, 2003).

- **Type V** : c'est une adsorption dans un matériau mésoporeux, elle traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible (Stephen *et al.*, 2003).

L'isotherme de désorption est généralement superposée à l'isotherme d'adsorption. L'observation d'une hystérésis entre les isothermes d'adsorption et de désorption traduit un effet de condensation capillaire dans les pores ouverts du matériau (Sing *et al.*, 1985).

## II.7.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

### II.7.2.1 Modèle de LANGMUIR (1918)

Le modèle de Langmuir est bâti à partir d'une analyse de l'équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules libres en solution. Il a été utilisé pour décrire le phénomène d'adsorption des gaz sur les surfaces des métaux. Cependant, ce modèle a trouvé une bonne application dans plusieurs autres procédés d'adsorption. Il s'appuie sur les hypothèses suivantes (**Rocher., 2008**) :

1. Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant ;
2. Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule. Par conséquent, les différentes molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant formeront une seule couche ;
3. L'affinité pour le soluté est la même pour tous les sites ;
4. L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents, il n'y a donc pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
5. A de fortes concentrations en soluté, la surface du matériau est saturée par une monocouche de soluté adsorbé ( $Q_{max}$ ) (**Desjardins., 1990**).

L'équation de Langmuir est la suivante :

$$Q_e = \frac{X}{m} = \frac{Q_{max}k_l C_e}{1+k_l \cdot C_e} \quad II.6$$

Où  $Q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre, exprimée en (mg/g ou mole/g) ;

$C_e$  : quantité résiduelle en adsorbat au temps d'équilibre, en (mg/l ou mole/l) ;

$X$  : quantité du soluté adsorbé en (mg) ou (mole) ;

$m$  : masse de l'adsorbant en (g) ;

$Q_{max}$  : la capacité ultime en (mg/g ou mole/g) ;

$k_l$  : indique l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime ( $Q_{max}$ ) et la constante de Langmuir  $k_d = \frac{1}{k_l}$  (constante de dissociation).

Il existe deux linéarisations possibles de la relation de Langmuir (**Juang et al., 1996**). L'équation (II.7) est suggérée pour des concentrations à l'équilibre relativement faibles alors que l'équation (II.8) est satisfaisante essentiellement pour des échelles de concentrations élevées (**Mckay., 1982**).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} \cdot C_e + \frac{1}{Q_{max} \cdot k_l} \quad II.7$$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} k_l} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{max}} \quad II.8$$

Ce modèle permet de prévoir la saturation d'un adsorbant lorsque tous les sites susceptibles d'interagir avec les entités adsorbées sont occupés. Ce phénomène se traduit sur l'isotherme d'adsorption par un palier, c'est-à-dire une valeur constante de  $Q_e$ , dénommée capacité d'adsorption maximum  $Q_{\max}$  (Benamer., 2010). Le modèle de Langmuir apparaît donc comme particulièrement adapté à l'étude d'adsorbants possédant un nombre limité de sites actifs lorsque les ions ou molécules adsorbés se montrent peu capables de se condenser en couches multiples.

### II.7.2.2 Modèle de FREUNDLICH (1926)

Le modèle décrit par Freundlich est peut être le plus largement utilisé, bien qu'il soit empirique. Ici l'affinité (l'énergie de liaison) est supposée décroître exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface (Khitous., 2011).

L'équation de cette isotherme, représente une adsorption en monocouches localisées sans interactions (Desjardins., 1997), et prend la forme suivante :

$$Q_e = K_{ft} C_e^{1/n} \quad II.9$$

Où ( $K_{fr}$ ) et ( $n$ ) sont des constantes caractéristiques du système adsorbant-adsorbat déduites expérimentalement à une température donnée.

Certains auteurs attachent moins d'importance à ce modèle car il ne permet pas la mesure d'un maximum d'adsorption. Néanmoins, le coefficient de Freundlich  $K_{fr}$  est un indicateur intéressant de la quantité adsorbée (Noroozi et al., 2007).  $K_{fr}$  peut être pris comme un indicateur de comparaison de différents matériaux. L'ajustement des paramètres  $K_{fr}$  et  $n$  est rendu plus facile en écrivant l'équation (II.9) sous forme logarithmique.

$$\log Q_e = \log K_{ft} + \frac{1}{n} \log C_e \quad II.10$$

L'équation (II.10) est celle d'une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_{fr}$ . La valeur de  $n$  décrit la nature de l'adsorption (Karthikeyan et al., 2005).

- Lorsque  $0,1 < n < 1$ , l'adsorption est favorable.
- Lorsque  $n \gg 1$ , l'adsorption est plus importante.
- Lorsque  $n=1$ , il y'aurait une répartition constante du soluté entre l'adsorbant et la phase liquide.
- Lorsque  $n=0$ , l'adsorption est irréversible.

Les constantes, déterminées en test batch, sont affectées par de nombreux facteurs comme les propriétés du matériau, le pH et la température de la solution.

### II.7.2.3 Modèle de TEMKIN (1938)

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique. Comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante (Maather *et al.*, 2007) :

$$Q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \cdot \ln(A C_e) \quad II.11$$

Où  $b$  et  $A$  sont des constantes de l'isotherme de Temkin ;

$R$ : constante des gaz parfaits (8.314 K J/ mol) ;

$C_e$ : la concentration à l'équilibre en adsorbat (mg/l) ou (mol/l) ;

$T$  : la température absolue (Kelvin).

#### II.7.2.4 Modèle de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) (1938)

En 1938, BRUNAUER, EMMET et TELLER développèrent la théorie de LUNGMUIR pour inclure son application dans le cas de l'adsorption de multiples molécules. Ce modèle admet la formation de plusieurs couches successives de molécules adsorbées et tient compte également du phénomène de saturation. Il fait intervenir la solubilité du soluté dans le solvant sous la forme de  $C_s$ , concentration de saturation (Mekarzia., 2000).

Comme dans les modèles précédents, on admet que les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant et que chaque site est indépendant de ses voisins (Mekarzia., 2000).

D'autre part, l'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules alors que l'énergie de condensation retient les suivantes. Ce modèle a peu d'applications en phase aqueuse. Il est surtout utilisé pour l'adsorption des gaz sur un solide (Desjardins., 1997).

L'équation de l'isotherme de B.E.T. est la suivante :

$$Q_e = \frac{AQ_{max}C_e}{(C_s - C_e) \cdot [1 + (A-1) \cdot (C_e/C_s)]} \quad II.12$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)Q_e} = \frac{1}{A \cdot Q_{max}} + \frac{(A-1) \cdot C_e}{Q_{max} \cdot A \cdot C_s} \quad II.13$$

$Q_e$  : Quantité du soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant, à l'équilibre (mg/g ou mol/g) ;

$C_s$  : Concentration du soluté à l'état de saturation (mg. l<sup>-1</sup> ou mol. l<sup>-1</sup>) ;

$C_e$  : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg. l<sup>-1</sup> ou mol. l<sup>-1</sup>) ;

$Q_{max}$  : Capacité ultime d'adsorption (mg. g<sup>-1</sup> ou mol. g<sup>-1</sup>) ;

$A$  : Constante dépendante du couple : adsorbant- adsorbat.

***Chapitre III :***  
***Le Magnétisme***

# LE MAGNETISME

Nous présentons, dans ce chapitre, les données structurales et magnétiques relatives à l'oxyde de fer, essentiellement la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et à la maghémite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , toutes deux de structure spinelle. Nous explicitons ensuite les notions fondamentales nécessaires à la compréhension des propriétés magnétiques de la matière. Nous décrivons leurs propriétés magnétiques et nous montrons ensuite comment elles sont modifiées quand les dimensions du matériau diminuent pour se situer dans le domaine nanométrique. Nous rappelons en fin de chapitre le principe et les différentes applications de la séparation magnétique.

### III.1 LE MAGNETISME

#### III.1.1 Généralités

Les champs magnétiques sont produits par des courants électriques. A l'échelle atomique, les orbites électroniques ou spins des électrons créent des champs magnétiques, donc des moments magnétiques élémentaires. Le résultat de l'alignement plus ou moins rigoureux des aimants élémentaires dans un corps solide se présente comme une aimantation  $M$  qui est le moment magnétique par unité de volume. Pour réaliser cet alignement, il sera en général nécessaire d'appliquer un champ magnétique  $H$  (Daou., 2007); on peut alors définir la susceptibilité magnétique  $\chi$  d'un matériau par :

$$\chi = \frac{M}{H \cdot \rho} \quad \text{III.1}$$

où  $\chi$  est la susceptibilité magnétique ( $\text{cm}^3/\text{g}$ );  $H$ : le champ magnétique ( $\text{A/m}$ ); et  $M$ : l'aimantation de l'échantillon ( $\text{A/m}$ ), et  $\rho$ : la masse volumique de l'échantillon ( $\text{g/cm}^3$ ).

De façon très générale, les composés solides se partagent, d'un point de vue magnétique, en deux grandes familles, les magnétiques non ordonnés (magnétisme non-coopératif) et les magnétiques ordonnés (magnétisme coopératif).

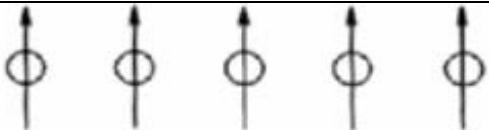


Dans le premier cas (magnétisme non-coopératif), les interactions entre atomes dans le réseau cristallin sont faibles (absence d'interactions à longue distance) et donc incapables de développer un ordre magnétique. Ces matériaux ne présentent donc pas d'aimantation spontanée macroscopique. On distingue (Tableau III.1) :

- Le **diamagnétisme**, qui est une propriété intrinsèque de la matière conduisant à une valeur négative de la susceptibilité magnétique.
- Le **paramagnétisme**, dû aux électrons non appariés des ions ou aux électrons libres des métaux (**Rosensweig, 1985**).

En revanche, certaines substances présentent un arrangement magnétique spontané (magnétisme coopératif), c'est-à-dire que même en l'absence d'un champ extérieur, les spins électroniques et les moments magnétiques sont arrangés de façon régulière en raison de l'existence d'une interaction de nature électrostatique, l'interaction d'échange. Cet arrangement peut être parallèle (ferromagnétisme), antiparallèle avec compensation des moments (antiferromagnétisme) ou antiparallèle sans compensation des moments magnétiques (ferrimagnétisme) (Tableau III.1) (**Daou., 2007 ; Rocher., 2008**).

L'ordre magnétique à longue distance disparaît au-dessus de la température d'ordre appelée température de Curie (TC) pour les composés ferromagnétiques ou température de Néel (TN) pour les composés ferrimagnétiques. L'agitation thermique est suffisante pour supprimer l'aimantation spontanée, et le composé devient paramagnétique (**Daou., 2007**).

**Tableau III.1** : Classification des matériaux magnétiques en fonction de l'orientation des moments magnétiques individuels en présence d'un champ magnétique (**Rosensweig., 1985**).

Formation spontanée de domaines magnétiques	<b>Ferromagnétisme</b>	 <p><i>Moments individuels des atomes alignés</i></p>
	<b>Antiferromagnétisme</b>	 <p><i>Moments magnétiques alternés d'un atome à l'autre</i></p>
	<b>Ferrimagnétisme</b>	 <p><i>Moments magnétiques d'intensités inégales alternés</i></p>
Pas de domaines magnétiques	<b>Paramagnétisme</b>	<i>Pas d'ordre, alignement moyen des moments dans le sens du champ magnétique</i>
	<b>Diamagnétisme</b>	<i>Pas d'ordre, alignement moyen des moments dans le sens opposé du champ magnétique</i>

L'aimantation sous un champ magnétique faible prend pour les matériaux ferromagnétiques des valeurs importantes de l'ordre de  $10^5$  Ampères par mètre, cette valeur est des milliers de fois inférieure pour les paramagnétiques et diamagnétiques. Et donc les matériaux magnétiques coopératifs, gardent leur magnétisme après une exposition à un champ magnétique fort et les matériaux magnétiques non-coopératifs ne gardent pas ou peu de magnétisme résiduel (**Froelich *et al.*, 2007**).

Les substances magnétiques et paramagnétiques deviennent magnétiques lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Le magnétisme induit ou magnétisation, dépend de la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) qui est propre à chaque matière, et de l'intensité du champ magnétique (H) auquel elle est soumise. Nous déduisons alors de l'équation III.1, l'équation suivante :

$$M = \chi \cdot H \cdot \rho \quad \text{III.2}$$

Placées dans un champ magnétique défini, certaines matières (matières ferromagnétiques) se magnétisent donc plus que d'autres (paramagnétiques).

Les tableaux suivants tableau III.2 et tableau III.3, donnent des exemples de susceptibilités magnétiques de différentes matières (**Gillet., 2003**).



Tableau III.2 : Susceptibilités magnétiques spécifiques de quelques minéraux (Gillet., 2003).

Susceptibilités magnétiques spécifiques $\chi$ de quelques minéraux ( $\chi > 0$ ) ou ( $\chi < 0$ )					
Minéraux	Formule chimique	$\chi$ (en $10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ )	Minéraux	Formule chimique	$\chi$ (en $10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ )
<b>Sulfures</b>			<b>Carbonates</b>		
Pyrite	FeS <sub>2</sub>	0,004 à 0,013	Sidérose	FeCO <sub>3</sub>	1,06 à 1,30
Marcassite	FeS <sub>2</sub>	0,004 à 0,013	Rhodochrosite	MnCO <sub>3</sub>	1,31 à 1,34
Millerite	NiS	0,003 à 0,048	Magnésite	MgCO <sub>3</sub>	- 4,83
Chalcopyrite	CuFeS <sub>2</sub>	0,011 à 0,055	Calcite	CaCO <sub>3</sub>	- 4,80
Bornite	Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub>	0,092 à 0,100	Cérosite	PbCO <sub>3</sub>	- 2,88
Sphalérite	ZnS	- 3,27	<b>Sulfates</b>		
Molybdénite	MoS <sub>2</sub>	- 6,05	Anhydrite	CaSO <sub>4</sub>	- 4,47
Argentite	Ag <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	- 3,71	Gypse	CaSO <sub>4</sub> , 2 H <sub>2</sub> O	- 5,33
Stibine	Sb <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	- 3,17	Smithsonite	ZnSO <sub>4</sub>	- 3,41
Cinabre	HgS	- 2,99	Barytine	BaSO <sub>4</sub>	- 3,84
Galène	PbS	- 4,40	Anglésite	PbSO <sub>4</sub>	- 2,89
<b>Oxydes</b>			<b>Arséniure</b>		
Cuprite	Cu <sub>2</sub> O	- 1,76	Nickeline	NiAs	0,005 à 0,011
Zincite	ZnO	- 4,29	<b>Silicates</b>		
Cassitérite	SnO <sub>2</sub>	- 2,83	Olivine	(Mg,Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	0,11 à 1,26
Goethite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,H <sub>2</sub> O	0,38 à 0,46	Orthopyroxène	(Mg,Fe)SiO <sub>3</sub>	0,04 à 0,92
Manganite	MnOOH	0,36 à 0,50	Monopyroxène	Ca(Mg,Fe)(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,08 à 0,80
Braunite	(Mn,Si)O <sub>2</sub> , MnO	1,12 à 2,25	Amphibole	Silicate hydraté complexe	0,08 à 1,13
Pyrolusite	MnO <sub>2</sub>	0,30 à 0,48	Biotite	K(Mg,Fe) <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>11</sub> ,H <sub>2</sub> O	0,05 à 0,98
Wolframite	(Fe, Mn)WO <sub>4</sub>	0,40 à 0,53	Cordiérite	(Mg,Fe) <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	0,08 à 0,41
Chromite	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO	0,32 à 0,38	Grenat	(Ca,Mg,F,Mn) <sub>3</sub> (Al,Fe,Cr) <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,14 à 0,95
Hématite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 à 3,8	Rhodonite	(Mn,Ca)SiO <sub>3</sub>	0,67 à 1,10
Limonite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	0,25 à 0,76	Dioptase	CuSiO <sub>3</sub> ,H <sub>2</sub> O	0,106 à 0,111
Rutile	TiO <sub>2</sub>	0,012 à 0,05	Garnièrite	(Ni,Mg)SiO <sub>3</sub> ,H <sub>2</sub> O	0,38 à 0,39
Anatase	TiO <sub>2</sub>	0,003			
Ilménite	(Fe,Mg,Mn)TiO <sub>3</sub>	0,2 à 1,5			

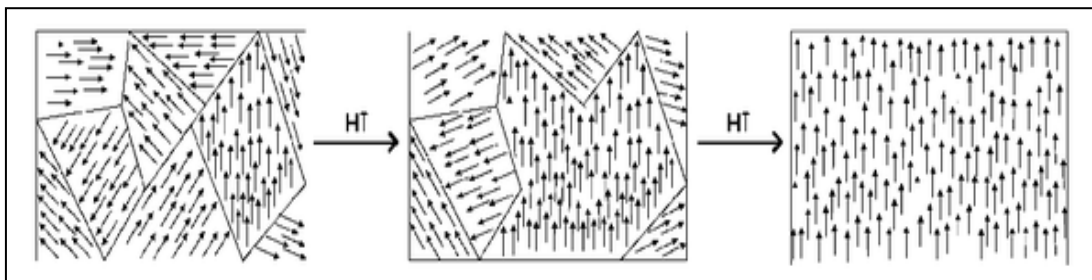
Tableau III.3 : Susceptibilités magnétiques maximales de quelques minéraux (Gillet., 2003).

Susceptibilité magnétique maximale $\kappa_M$ de quelques corps ferrimagnétiques et ferromagnétiques		
Nom	Formule	$\kappa_M$
<b>Substances ferrimagnétiques</b>		
Magnétite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1 à 6
Maghémite	$\gamma$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6 à 1,8
Pyrrhotine	Fe <sub>8</sub> S <sub>9</sub>	0,09 à 0,4
<b>Substances ferromagnétiques</b>		
Acier doux	Fe	5 330
Acier extra-doux	Fe	15 000
Acier dur	Fe avec 1 % C	100
Fer (suivant origine)	Fe	2,5 × 10 <sup>4</sup> à 1,43 × 10 <sup>6</sup>
Cobalt	Co	42
Nickel	Ni	70 à 1 200

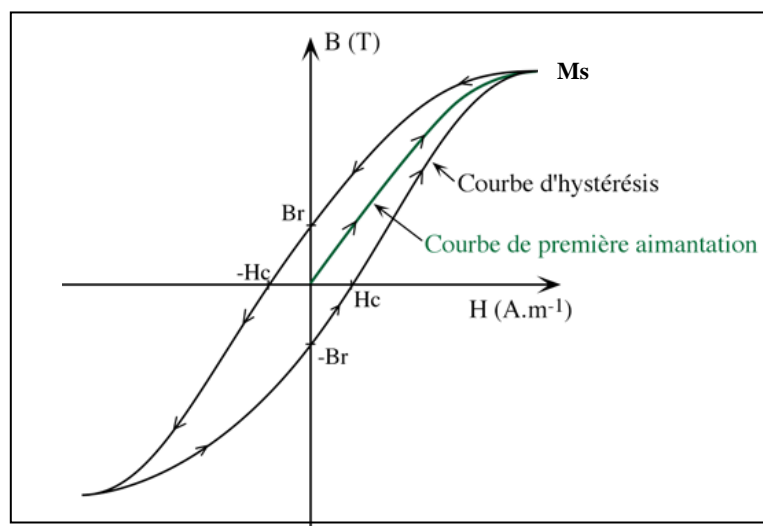
### III.1.2 Structuration en domaines des matériaux magnétiques

Pour optimiser l'énergie magnétostatique, un matériau magnétique se divise en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss, et séparés par des parois, appelées parois de Bloch. A l'intérieur de ces domaines, les moments magnétiques sont colinéaires (Figure III.1).

Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, les parois se déplacent, conduisant à une extension des domaines présentant la même orientation que le champ appliqué, aux dépens des autres domaines. Des défauts dans le cristal (dislocations, hétérogénéités, présence d'autres phases...) peuvent entraver le mouvement des parois et former des points d'ancrage; un champ magnétique élevé sera alors nécessaire pour libérer les parois. Ce phénomène est à l'origine de l'aimantation rémanente et du cycle d'hystérésis observés lorsqu'on mesure l'aimantation d'un matériau en fonction du champ magnétique appliqué (Figure III.2) (Brabers, 1995).



**Figure III.1** : Représentation schématique de l'évolution des domaines avec un champ magnétique externe croissant (Wu *et al.*, 2008).



**Figure III.2** : Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (H) où  $M_S$  est l'aimantation à saturation,  $B_r$  est l'aimantation rémanente et  $H_c$  est le champ coercitif (Mérat *et al.*, 1993).

Lorsque l'intensité du champ appliqué est nulle (position Br), les particules conservent tout de même une certaine aimantation : leur aimantation rémanente Br, c'est le paramètre qui caractérise l'aptitude du matériau à stocker une information magnétique : si cette aimantation rémanente était nulle, cela signifierait que le matériau se comporte de la même manière que l'on ait appliqué un champ ou non, c'est à dire que ce matériau n'a aucune capacité de mémoire magnétique. Un matériau ferromagnétique a donc forcément une aimantation rémanente non nulle (**Blaha et al., 2008**).

Si on applique maintenant un champ magnétique de sens opposé et d'intensité de plus en plus grande, on arrive (au point Hc) à ce que les particules soient complètement désaimantées.

Si on continue à augmenter l'intensité du champ, le matériau va finir par être totalement aimanté (position e). On a un état semblable à l'état en Ms mais c'est un champ de sens contraire qui les a orientés : les particules sont donc orientées dans un sens contraire. Si on diminue l'intensité du champ, le matériau se désaimante peu à peu mais on ne revient pas sur nos pas : à nouveau non-réversibilité (**Blaha et al., 2008**).

### III.1.3 Les oxydes de fer (magnétite et maghémite)

#### III.1.3.1 Structure magnétique

Les ferrites de structure spinelle sont des matériaux ferrimagnétiques en dessous de leur température de Néel (**Daou., 2007**). L'intensité de l'aimantation dépend du nombre d'électrons célibataires présents par maille élémentaire (unité de formule). Le Tableau III.4 donne le nombre d'électrons célibataires pour Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et <sup>3</sup>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ainsi que les valeurs observées et calculées du moment magnétique (**Dunlop et al., 1997**).

**Tableau III.4 :** Nombre d'électrons célibataires, moments magnétiques observés et calculés par unité de formule, exprimés en magnétons de Bohr (μ<sub>B</sub>) (**Dunlop et al., 1997**).

Ferrite	Nombre d'électrons Célibataires	Moment observé	Moment calculé (Néel) μ <sub>B</sub>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14	4.2	4
<sup>3</sup> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.33	3.15 – 3.17	3.33

Si tous les électrons d'une substance étaient alignés dans la même direction, le moment magnétique par unité de formule devrait être égal, en magnétons de Bohr, au nombre d'électrons célibataires. Or ce n'est pas le cas. L'explication a été donnée par Néel.

En effet, dans la structure spinelle, les sites des cations sont de deux espèces désignées par A et B. Néel a considéré trois espèces d'interactions d'échange : Entre les électrons célibataires de deux ions placés séparément dans des sites A (interaction AA), des sites B (interaction BB) ou un site A et un site B (interaction AB).

Lorsqu'il existe une interaction AB, c'est-à-dire quand des électrons célibataires sont présents dans les deux types de sites, elle prédomine sur les deux autres types d'interactions ; en effet, la distance entre sites voisins de même nature est plus grande qu'entre un site A et le site B le plus proche. Les spins des sites A et B sont alors antiparallèles. S'il n'y a pas

d'interaction AB, l'interaction BB entre en jeu : L'effet est d'aligner la moitié des électrons (spins) dans un sens, la moitié dans le sens opposé, ce qui fait que les plans alternés de sites B sont aimantés dans des sens opposés (**Néel., 1948**).

L'interaction AA n'entre pas en jeu en l'absence d'interaction AB car la non-existence de cette dernière implique l'absence d'électrons célibataires dans les sites A (**Daou., 2007**).

### III.1.3.2 Influence de la réduction de la taille des particules sur les propriétés magnétiques

Le passage du matériau massif à des particules de taille nanométrique modifie un certain nombre de propriétés magnétiques :

- Le diamètre des particules devient inférieur à la valeur critique en dessous de laquelle la création de parois devient défavorable. Les parois de Bloch séparant les domaines magnétiques disparaissent, de manière à minimiser l'énergie magnétostatique. Les particules deviennent monodomaines. Le diamètre critique peut être calculé par l'expression suivante (**Zijlstra., 1982 ; Brice-Profeta., 2004**) :

$$D_{MD} = \frac{4\gamma}{\mu_0 N_{MD} M_S^2} \quad III.3$$

où  $N_{MD}$  est le facteur démagnétisant pour un monodomaine,  $\gamma$  représente l'énergie de la paroi,  $\mu_0$  est la perméabilité du vide ( $4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} (H/m)$ ), et  $M_S$  est l'aimantation à saturation (A/m).

Pour la magnétite et la maghémite, la taille critique est d'environ 30 nm.

- Le mode d'alignement du moment magnétique parallèlement au champ appliqué dépend du rapport de l'énergie d'anisotropie KV et l'énergie d'agitation thermique kT; K est la constante d'anisotropie, qui dépend du matériau magnétique et de la forme de la particule; k est la constante de Boltzmann et T la température thermodynamique. On distingue (**Rocher., 2008**):
  - a) les grains ferromagnétiques pour lesquels KV e kT ; le moment magnétique est bloqué dans une direction de facile aimantation de la matrice du grain : une rotation du moment magnétique entraîne donc, en solution, une rotation mécanique de l'ensemble de la particule (**Daou., 2007**).
  - b) les grains superparamagnétiques pour lesquels KV d kT ; l'agitation thermique l'emporte et le moment magnétique est libre de tourner par rapport à sa matrice.

En dessous d'un diamètre critique, l'aimantation des particules relaxe au dessus des barrières d'énergie d'anisotropie. Si le volume de la particule est suffisamment petit, les barrières d'énergie séparant les directions d'énergie minimale (directions faciles) peuvent être de l'ordre de l'énergie thermique à température ambiante. Le moment magnétique peut fluctuer d'une direction facile à une autre. Ce phénomène thermiquement activé constitue la relaxation super-paramagnétique (**Daou., 2007**).

### III.1.3.3 Propriétés magnétiques des nanoparticules de magnétite et maghémite

Les valeurs d'aimantation à saturation des nanoparticules de magnétite ou de maghémite synthétiques, données dans la littérature sont inférieures aux valeurs des matériaux massifs. Elles sont dans la gamme 30-68 uem.g<sup>-1</sup> pour la magnétite (92 uem.g<sup>-1</sup> pour le matériau massif) (**Han et al., 1994**). Les valeurs trouvées pour la maghémite nanométrique sont de 20% inférieures aux valeurs du matériau massif (74 uem.g<sup>-1</sup> pour la maghémite massive).

Dans le cas de la magnétite, sa sensibilité à l'oxydation explique en partie la faiblesse de ces valeurs et la difficulté de contrôler sa stœchiométrie, fait que la plupart des études sur ce problème ont été conduites sur la maghemite. Bien que de nombreux chercheurs se soient intéressés à cette question, les interprétations des résultats expérimentaux sont encore très discutées. L'aimantation à saturation de nanoparticules de <sup>3</sup>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminue avec la diminution de la taille des particules (**Iizumi et al., 1982 ; Long et al., 1989 ; Dormann et al., 1997**).

### III.1.3.4 Stabilité chimique de la magnétite

Les ions Fe<sup>2+</sup> dans la magnétite sont très sensibles à l'oxydation et il a été observé que l'oxydation des ions Fe<sup>2+</sup> diminue en présence de ligands organiques dans l'ordre suivant : perchlorate > fluorure > nitrate > chlorure > carbonate > sulfate > silicate > phosphate (**Huang et al., 1997**).

### III.1.3.5 Stabilité thermique

Au cours d'un traitement thermique sous air, la magnétite se transforme tout d'abord en maghémite puis en hématite. Des études de stabilité en température sous air ont surtout été menées sur la maghémite et il est observé que la transition maghémite-hématite est décalée vers de plus haute température après greffage (**Comel et al., 1996**).

## **III.2 LA SEPARATION MAGNETIQUE**

La séparation magnétique est largement employée car elle permet de remplacer les techniques lourdes de centrifugations, de sédimentation, et de filtrations, par une simple séparation de phase par application de champ magnétique via l'utilisation d'un électroaimant ou d'un aimant permanent.

À ce jour, les colloïdes magnétiques les plus utilisés sont des particules de latex magnétiques (de taille comprise entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ ) composées d'une matrice polymère et de nanoparticules d'oxyde de fer (de taille comprise entre 5 et 12 nm). L'élaboration de ces latex nécessite la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer ou de dispersion de nanoparticules magnétiques appelée « ferrofluide » (Elaissari., 2009).

### **III.2.1 Historique de la séparation magnétique**

Les premiers procédés industriels de séparation magnétique mis au point visent des polluants ou impuretés intrinsèquement magnétiques (par exemple des minerais de fer (Almasi *et al.*, 1973) attirés hors de l'effluent à l'aide d'électroaimants.

Un développement de cette méthode consiste à disperser des particules d'oxyde de fer dans des effluents contaminés par des métaux lourds. Ces particules servent de noyaux autour desquels sont condensés les oxydes des cations à séparer. Des aimants permettent alors de retirer de l'effluent les particules magnétiques et leur coque de polluants (Delatour., 1973 ; Lorenc *et al.*, 1973). Ce procédé se révèle efficace, notamment en raison de la simplicité de l'installation et de la grande vitesse de traitement, mais ne peut être utilisé qu'avec les cations métalliques capables de précipiter sur l'oxyde de fer (Sugano *et al.*, 1974).

Les résines magnétiques de type MIEX (produites par condensation d'une résine polyélectrolyte autour de particules ferromagnétiques), efficaces du point de vue de l'adsorption de composés organiques, ont fait l'objet de tests à grande échelle puis ont été utilisées en situation réelle dans des stations d'épuration en remplacement des traitements chimiques traditionnels (Slunjski *et al.*, 2000 ; Singer *et al.*, 2002).

Les propriétés magnétiques de ce matériau sont utilisées pour faciliter l'agglomération après l'adsorption des particules de résines de taille micrométrique, de façon à former des agrégats lourds précipitant rapidement. La petite taille des particules de résine permet une adsorption rapide des molécules organiques en diminuant les temps de diffusion intraparticulaire, tandis que la formation d'agrégats lourds augmente la vitesse de sédimentation des résines chargées en polluant. Ainsi, les propriétés magnétiques de cette résine permettent d'améliorer le rendement des procédés de séparation par gravité utilisés classiquement avec des particules de charbon actif (Rocher., 2008 ; Wu *et al.*, 2008).

### III.2.2 Le but

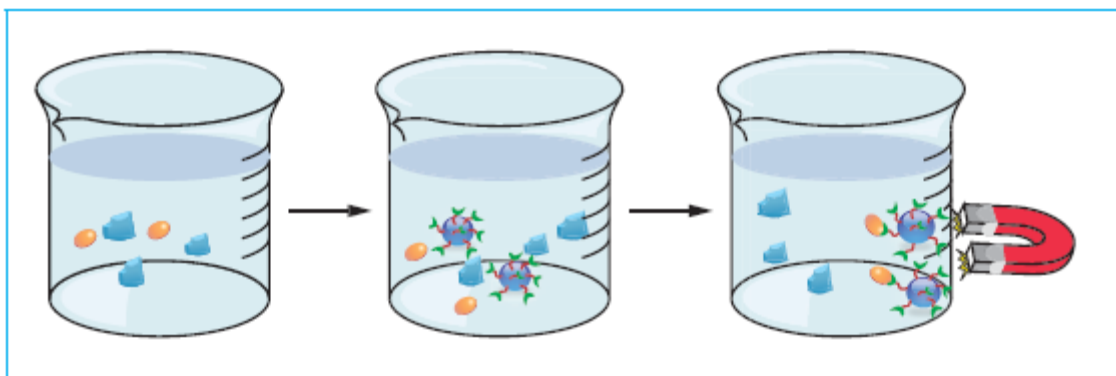
L'utilisation de matériaux ayant des propriétés magnétiques à des fins de traitement d'effluents fait l'objet de nombreuses études. En effet, les opérations de récupération des matériaux adsorbants et plus généralement leur manipulation sont largement facilitées. La dépollution par séparation magnétique peut pallier les inconvénients des méthodes de filtration ou de décantation qui conduisent le plus souvent à la formation de boues pour les CAP, et d'alléger les étapes de traitement pour les CAG (Todd *et al.*, 2001).

Les propriétés magnétiques particulières apportées par la taille nanométrique des particules permettent d'utiliser des champs et donc des courants d'induction plus faibles qu'avec des particules micrométriques. De même, les gradients de champs peuvent être moins prononcés et nécessitent moins de distance pour être effectifs (Rocher., 2008).

### III.2.3 Principe

Le principe de la détection magnétique est basé sur la capacité à détecter une particule ayant une susceptibilité magnétique, d'une autre particule qui est non magnétique ou de susceptibilité magnétique différente. Dans notre cas, les précurseurs carbonés (grignons d'olives) ne sont pas magnétiques, il faut donc ajouter un additif afin de modifier leurs propriétés magnétiques.

Pour cela, les nanoparticules magnétiques ajoutées à l'échantillon comprenant l'objet à capturer, vont se comporter comme de minuscules aimants en suspension. Après incubation ou imprégnation, l'objet se fixe aux particules et celles-ci sont séparées du milieu à l'aide d'un aimant ; les objets sont ainsi purifiés (figure III.3) (Milosevic *et al.*, 2011).



**Figure III.3** : Tri sélectif par les nanoparticules magnétiques (Milosevic *et al.*, 2011).

Le procédé de séparation magnétique repose sur le fait qu'il faut appliquer une force suffisante pour déplacer l'objet aimanté. Cette force doit être contrôlée et dépend donc du magnétisme induit  $M$  et de la variation de flux magnétique  $dH/dx$  (Gillet., 2003).

$$F = M dH/dx$$

III.4

Si le champ est uniforme,  $dH/dx=0$ , les particules seront attirées sur les lignes de champs parallèles mais ne se déplaceront pas vers un pôle de l'aimant.

Si les lignes de champ convergent vers un point,  $dH/dx>0$ , il y a une augmentation importante de l'intensité du champ magnétique. Dans ce cas une particule magnétique qui entre dans cette configuration de champ est attirée vers la zone de plus forte intensité magnétique c'est-à-dire la pointe de l'extrémité d'un aimant (Froelich *et al.*, 2007).

Séparer un mélange est rendu possible puisque la force d'attraction est proportionnelle à la susceptibilité magnétique spécifique des matières, il suffit donc d'incorporer des concentrations suffisantes d'une même substance magnétique dans l'objet à récupérer.

### III.2.4 Domaines d'utilisation

En médecine, certaines méthodes d'imagerie, telle que la tomodensitométrie (TDM), utilisent des produits de contraste superparamagnétiques à base d'oxyde de fer (comme l'AMI-25), qui améliorent la détection de lésions ou des métastases qui apparaissent en hypersignal relatif (Weissleder *et al.*, 1989 ; Mignon *et al.*, 2010). En échographie, d'autres développements en cours utilisent des molécules paramagnétiques d'oxyde de fer qui permettent la détection des plus petits ganglions (Lemaître *et al.*, 2010).

Dans le domaine de la biologie *in vitro*, les particules magnétiques sont utilisées principalement comme moyen

- de séparation : comme dans le cas du diagnostic génique ou moléculaire où l'objectif principal est d'extraire, d'un milieu complexe, des acides nucléiques, soit de façon générique (Elaissari *et al.*, 2001), soit spécifique (Elaissari *et al.*, 2003) ;
- de transport : comme dans le cas du tri cellulaire où l'utilisation de particules magnétiques sensibilisées par des anticorps spécifiques aux cellules recherchées (Ugelstad *et al.*, 1993) ;
- de concentration de la biomolécule recherchée dans l'échantillon biologique analysé (Heebøll-Nielsen., 2002).

D'autres applications courantes des particules magnétiques dans le diagnostic biomédical sont diverses et variées (Elaissari *et al.*, 2003) :

– **diagnostic sérologique** qui consiste à doser l'antigène ou un anticorps *via* la réaction immunologique (Meza *et al.*, 1997);

– **détection de bactéries** *via* l'utilisation de particules magnétiques spécifiques aux protéines membranaires de la bactérie recherchée (Mitchell *et al.*, 1994).

Chaque application des particules magnétiques dans le diagnostic *in vitro*, ou toute intégration de ces dernières dans un automate ou un microsystème, nécessite de répondre à un cahier des charges rigoureux. Ce cahier des charges contient les spécifications non exhaustives suivantes : taille, distribution en taille, polarité de surface, densité de charge,



nature chimique de groupement de surface, stabilité colloïdale et chimique, l'encapsulation parfaite de la charge magnétique, et teneur en charge magnétique (**Elaissari., 2009**).

L'utilisation de particules magnétiques biodégradables dont l'innocuité pour l'homme est prouvée permet également d'utiliser cette technique en clinique pour réaliser des thérapies *ex vivo* : des cellules isolées à partir de sang ou de tissu d'un patient pourraient ainsi être triées, traitées *in vitro* et réinjectées à ce patient. Cette stratégie est prometteuse dans le cadre de l'immunothérapie du cancer par exemple (**Site 1**).

Dans le génie de l'environnement, la mise au point d'adsorbants ayant pour base des nanoparticules magnétiques a permis le développement de procédés utilisant leur caractère superparamagnétique (**Rocher., 2008**). En particulier, la grande susceptibilité magnétique à champ magnétique extérieur faible permet de manipuler les objets avec des gradients de champ plus faibles qu'avec des objets ferromagnétiques. Cette propriété physique ouvre alors la voie à une miniaturisation des procédés utilisant les nanoparticules, ou encore à l'utilisation de procédés plus simples nécessitant moins d'énergie pour fonctionner.

*Chapitre IV :*  
*La Valorisation des Sous Produits*  
*Oléicoles*

# **La Valorisation des Sous Produits Oléicoles**

L'industrie oléicole est une activité importante, concentrée principalement dans les pays du bassin méditerranéen. L'extraction de l'huile engendre, en plus de l'huile comme produit principal, de grandes quantités de sous-produits et de résidus : les grignons d'olives et margines. La valorisation de ces derniers à l'échelle industrielle s'avère nécessaire pour contribuer à la rentabilité du secteur oléicole et pour réduire leurs effets néfastes sur l'environnement.

## **IV.1 PRODUCTION OLEICOLE**

L'olivier est classé dans la famille des oléacées, dont le genre est appelé *Olea*. L'espèce qui est cultivée dans le monde méditerranéen est *Olea europea* dans laquelle, on rencontre l'olivier sauvage et l'olivier cultivé. C'est un arbre auquel convient parfaitement le climat méditerranéen où la température annuelle moyenne est comprise entre 16 et 22°C.

D'après le Conseil Oléicole International (COI), sur 750 millions d'oliviers plantés de par le monde, plus de 700 millions sont répartis autour du bassin méditerranéen. L'Espagne, l'Italie, la Grèce et la Turquie sont les principaux pays producteurs d'olive. L'Algérie compte environ 20 millions d'oliviers répartis sur une superficie de l'ordre de 200.000 hectares (Aziri., 2012).

### **IV.1.1 Le fruit**

L'olive est une drupe ovoïde, c'est-à-dire un fruit à noyau, souvent effilée à l'une des extrémités (Figure IV.1). Les trois principales variétés d'olive de l'oliveraie Algérienne sont (Aziri., 2012) :

- Chemlal : localisée principalement en régions montagneuses de Kabylie, elle représente en moyenne 50% des oliviers cultivés en Algérie. Son rendement en huile est en moyenne de 17%.
- Sigoise : représente environ 20% de l'oliveraie, variété localisée surtout dans la plaine de Sig à l'ouest du pays. Elle est utilisée généralement comme olive de table. Ses rendements en huile et en fruits sont respectivement de 20% et 30 kg/arbre.

- Azeradj : fruit assez volumineux (3 à 5g), représente environ 5% de l'oliveraie. Il est utilisé surtout comme olive de table. Son rendement en huile est de 15% environ.

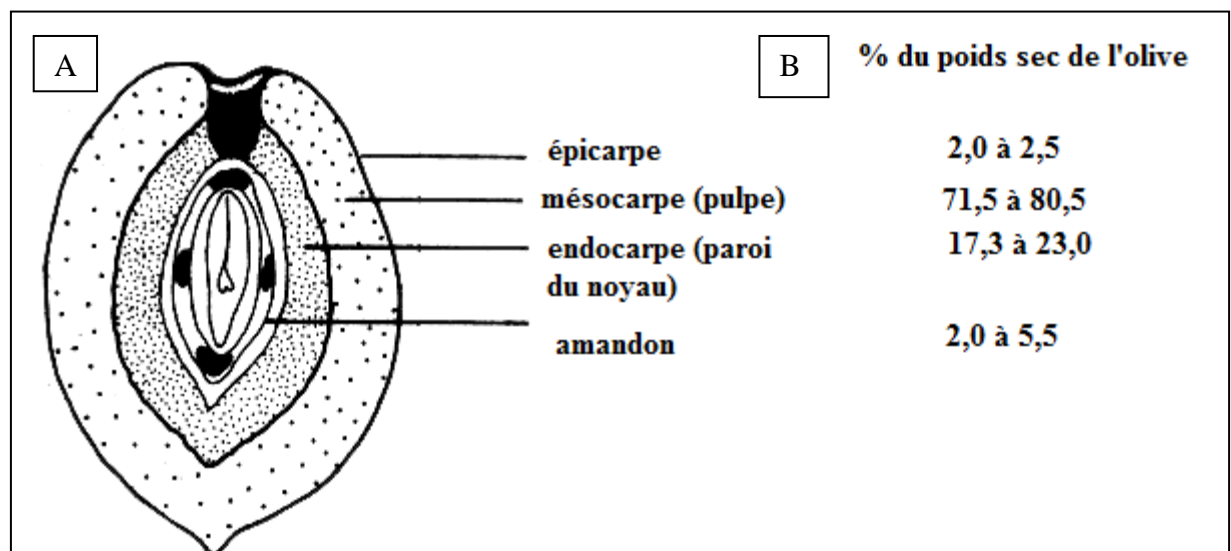
L'olive est composée principalement de deux parties : le péricarpe et la graine (Figure IV.1).

Le péricarpe renferme trois parties :

- Epicarpe (peau), de nature membranaire, qui représente de 1.5 à 3.5% du poids de l'olive.
- Mésocarpe (pulpe), constitué par un tissu riche en huile et en eau métabolique. Il représente 65 à 83% du poids de l'olive.
- Endocarpe (noyau), qui est un corps ligneux dur (13 à 30% en poids). Il renferme généralement une graine et rarement deux. Le noyau d'olive présente ainsi un pouvoir calorifique de l'ordre de 5 kWh / kg (**Baçouï *et al.*, 1998 ; Site 1**).

La graine ne présente pas moins de 3% du poids de la drupe, elle comprend :

- L'enveloppe externe, constituée par deux téguments.
- L'amande, dont les cotylédons faits d'albumen oléagineux, renferme l'embryon.



**Figure IV.1 :** A)- Section transversale et B)-composition physique de l'olive (**Maymone *et al.*, 1961 ; Nefzaoui., 1983**).

#### IV.1.2 mise en œuvre des olives

Les premières méthodes utilisées pour la fabrication de l'huile d'olive font appel à son extraction par l'eau bouillante. Actuellement, trois principaux systèmes d'extraction sont utilisés, à savoir les systèmes de la pression, de la centrifugation et de percolation (ou filtration sélective).

Quel que soit le procédé utilisé, le système d'extraction produit des grignons et des margines comme sous produits, et il comprend cinq opérations qui sont : l'effeuillage, le lavage, le broyage des olives, le malaxage de la pâte, et enfin l'extraction de l'huile vierge.

### **IV.2 SOUS PRODUITS DE L'OLEICULTURE**

Les deux procédés d'extraction de l'huile les plus utilisés actuellement sont l'extraction par le système de la presse traditionnelle ou la super-presse et le système continu. Ces deux techniques engendrent des résidus de nature différente, l'un solide (le grignon d'olive) et l'autre liquide (eau de végétation) appelé communément margine (**Patrov et al., 2008**).

#### **IV.2.1 Grignons d'olives**

##### **IV.2.1.1 Grignons bruts**

Les grignons bruts renferment la coque du noyau, réduite en morceaux, la peau et la pulpe broyées de l'olive, environ 25% d'eau et encore une certaine quantité d'huile qui favorisent leur altération rapide (**Site 2**).

Ils représentent de 25 à 50% du poids des olives traitées. Leur taux dépend de la nature des olives et du processus de l'obtention de l'huile. En se basant sur un taux moyen de 35%, la production mondiale est estimée à environ 3 millions de tonnes (**Aziri., 2012**).

Les grignons bruts obtenus par pression contiennent 4 à 6% d'huile quand ils ont été bien épuisés (double pression, super pression) et 7 à 12% (pression classique) avec une humidité de 25%. Le système de centrifugation, par contre laisse un grignon gras plus humide (40 à 50%) et moins riche en huile (2 à 4%). Contrairement aux margines, la teneur des grignons bruts en polyphénols est relativement faible (**Fernandez Ibanaz., 2002**).

##### **IV.2.1.2 Grignons épuisés**

Les grignons épuisés partiellement dénoyautés sont constitués essentiellement par la pulpe (mésocarpe) et contiennent encore une petite proportion de coques qui ne peuvent être séparées complètement par les procédés de tamisage ou de ventilation utilisés.

Ils diffèrent essentiellement par une faible teneur en huile du fait qu'ils sont obtenus après déshuilage des grignons bruts par un solvant qui est généralement de l'hexane. Pour faciliter la pénétration du solvant, les grignons gras sont soumis avant l'extraction à un séchage qui réduit leur teneur en eau à moins de 10%.

La composition moyenne des grignons épuisés est la suivante : humidité 15%, matières grasses 2%, et fraction solide 83% (**Martinez-Garcia et al., 2006 ; Patrov et al., 2008**).

### IV.2.2 Les Margines

Elles proviennent du fruit et de l'eau utilisée pour la trituration. Le volume des margines produit par le système de pression traditionnel s'élève de 0.5 à 0.8 m<sup>3</sup>/tonne d'olives traitées et 1m<sup>3</sup>/tonne en moyenne pour les systèmes de la centrifugation. La production mondiale serait de 8.4 millions de mètres cubes environ (Aziri., 2012).

Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux, de couleur brune rougeâtre et d'un aspect trouble, dû à la présence des matières en suspension. Elles ont une forte odeur d'olive qui peut être gênante en cas du phénomène de fermentation anaérobie. La toxicité de cet effluent est essentiellement due à sa haute teneur en composés phénoliques, qui vont des monoaromatiques jusqu'aux polyphénols de hauts poids moléculaires (Patrov *et al.*, 2008).

## IV.3 COMPOSITION PHYSIQUE ET CHIMIQUE

### IV.3.1 l'olive

Une olive mûre est essentiellement composée d'eau (40 à 50%) dite « eau de végétation ». Elle contient également des sucres, des acides, des protéines, de la chlorophylle, des sels minéraux et des vitamines. Le mésocarpe ou pulpe est la partie la plus riche en huile, tandis que l'endocarpe ou noyau est la partie la plus riche en cellulose (Baçaoui *et al.*, 1998).

Afin de comprendre plus facilement les variations de composition chimique des différents types de grignons, il peut être utile de rappeler la composition chimique des différents composants de l'olive (tableau IV.1) :

**Tableau IV.1 :** Composition chimique de l'olive mûre en pourcentage de la matière sèche (Maymone *et al.*, 1961).

Partie	Matières minérales	Matières azotées	Matières grasses	Cellulose brute	Extractifs non azotés
Epicarpe	1.6	9.8	3.4	2.4	82.8
Mésocarpe	2.3	9.6	51.8	12	24.3
Endocarpe	1.2	1.3	0.8	74.1	22.6

### IV.3.2 les grignons d'olives

Contrairement aux autres tourteaux oléagineux, les grignons bruts sont pauvres en matières azotées et riches en cellulose brute. Ils restent relativement riches en matières grasses. L'épuisement par les solvants diminue la teneur en matières grasses et augmente relativement les autres teneurs. Le dénoyautage partiel par tamisage ou ventilation réduit les teneurs en cellulose brute (Tableau IV.2).

Les pulpes, du fait de la séparation totale du noyau avant pression, ont la valeur la plus faible en cellulose brute (**Nefzaoui., 1983**).

**Tableau IV.2:** Composition chimique indicative des différents types de grignons (**Nefzaoui., 1983**).

Type	Matière sèche	Pourcentage de la Matière Sèche (%)			
		Matières minérales	Matières Azotées Totales	Cellulose brute	Matières Grasses
GO brut	75-80	3-5	5-10	35-50	8-15
GO gras partiellement dénoyauté	80-95	6-7	9-12	20-30	15-30
GO épuisé	85-90	7-10	8-10	35-40	4-6
GO épuisé partiellement dénoyauté	85-90	6-8	9-14	15-35	4-6
Pulpe grasse	35-40	5-8	9-13	16-25	26-33

Les valeurs indiquées ci-dessus sont très variables principalement pour les grignons bruts et les grignons gras partiellement dénoyautés et ne peuvent être considérées que comme indicatives. Il est à noter que ces différents grignons proviennent d'olives d'origines variées et ont subi des traitements différents ce qui explique l'hétérogénéité de certains résultats.

- La cellulose brute

Comme mentionné ci-dessus le taux de cellulose brute est élevé pour les grignons non dénoyautés. Le dénoyautage partiel réduit considérablement cette teneur, mais même la pulpe pure contient autour de 20% de cellulose brute. Le tamisage paradoxalement réduit surtout la cellulose et très peu la lignine (**Theriez et Boule., 1970**).

- Les matières azotées totales

Leurs teneurs varient selon le type de grignon (voir Tableau IV.2) mais restent relativement modestes. L'azote protidique constitue plus de 95% de l'azote total et sa solubilité est particulièrement faible (1,5% de l'azote total selon Zelter, (1968), cité par (**Theriez et Boule., 1970**), (communication personnelle), 3% selon Nefzaoui, (1983). D'ailleurs une grande partie des protéines (80 à 90%) est liée à la fraction lignocellulosique (**Nefzaoui., 1983**).

- Les lipides

La matière grasse des grignons est très riche en acides gras en C16 et C18 insaturés qui constituent 96% du total des acides gras.

### **IV.4 VALORISATION DES GRIGNONS D'OLIVES**

Le grignon d'olive possède toutes les caractéristiques propices pour qu'il devienne, en subissant au préalable des traitements chimiques et thermiques, un matériau adsorbant utilisable dans divers domaines en raison de sa structure physique, de sa richesse en constituants carbonés et des propriétés tant polaires qu'apolaires des molécules qui le composent (**Benrachedi *et al.*, 2001**).

Il a été utilisé directement comme biosorbant, pour l'élimination de différents métaux lourds, ou encore pour la production du charbon actif, qui a fait l'objet de plusieurs travaux. Ce charbon a été utilisé pour l'adsorption de nombreuses matières organiques et minérales (**Martinez-Garcia *et al.*, 2006 ; Elouear *et al.*, 2008**).

L'extraction de l'huile de grignon d'olive permet de donner une certaine valeur ajoutée à la production de l'huile d'olive. Cette huile est de qualité médiocre, elle peut être destinée soit à des usages techniques, soit après raffinage, à la consommation humaine ou animale.

Comme le grignon d'olive possède un pouvoir calorifique élevé (3000kcal/kg), son utilisation comme combustibles est l'application la plus courante dans la plus part des pays à vocation oléicole. Les grignons sont utilisés pour le nettoyage de certaines surfaces métalliques par sablage (**Aziri., 2012**).

Enfin, les grignons d'olive, sous leurs différentes formes sont utilisés traditionnellement dans la plupart des pays producteurs pour l'alimentation des animaux (**Nefzaoui., 1983**).



*Chapitre V :*  
*Matériels & Méthodes*

# **Matériel et Méthodes**

Ce chapitre présente les différentes techniques de caractérisation utilisées, les matériaux utilisés pour l'élaboration de notre charbon actif magnétique, les protocoles de préparation et traitement des échantillons, ainsi que les différentes méthodes de dosage utilisées pour l'analyse des résultats expérimentaux concernant l'aimantation et l'adsorption du colorant par le charbon actif élaboré.

Pour chaque technique de caractérisation employée, le principe de la mesure, le protocole expérimental et la préparation des échantillons sont décrits. Parmi les techniques présentées, la spectrophotométrie UV-visible permet de déterminer les concentrations en colorant non adsorbé par le charbon actif.

### **V.1 MATERIELS**

#### **V.1.1 Matériels fixes**

Les différents matériaux utilisés lors des différentes étapes de la préparation, caractérisation ainsi que lors de l'adsorption sont résumés dans le tableau V.1.

#### **V.1.2 Matériaux précurseurs**

##### **V.1.2.1 Grignons d'olive**

Le grignon d'olive utilisé lors de notre étude est récupéré d'une huilerie moderne de la région de Bouira. Le diamètre des particules utilisées est compris entre 2 et 4 mm. Elles sont d'abord lavées avec de l'eau chaude afin d'éliminer les impuretés solubles et la matière huileuse, puis séchées avant toute utilisation.

##### **V.1.2.2 Bleu de méthylène**

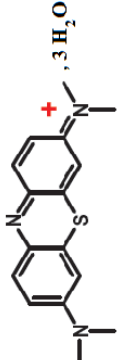
Pour tester les capacités d'adsorption des différents charbons actifs produits vis-à-vis de polluants organiques, nous avons choisi d'utiliser un colorant commercial comme molécule modèle : le bleu de méthylène (BM). C'est une molécule chargée positivement, qui présente une structure polycyclique aromatique. Le tableau V.2 présente ses caractéristiques.

**Tableau V.1** : Matériel utilisé lors de l'élaboration du charbon actif magnétique.

<i>matériel</i>	<i>méthode</i>	<i>Description</i>
Four à moufle	Calcination, taux de cendre	Four à moufle de type (PROLABO, VOLCA MC18).
Papier filtre, entonnoir	Filtration	Papier filtre de type HA.
Four tubulaire	Activation	Un four tubulaire de type (CARBOLITE, Eurotherm 2416CG)
Bobine a, bobine b, générateur, teslamètre	Induction magnétique	Teslamètre DF3901. Bobine a d'une résistance de 0.6 $\Omega$ , et celle de la bobine b est de 0.3 $\Omega$ . Un générateur électrique de type MCP lab electronics, Modèle : M10-TP 3003L.
Aimant	Séparation magnétique	Rectangulaire de capacité de 30mT.
pH-mètre, agitateur	Mesure du pH	Mesure sous agitation magnétique à l'aide d'un pH mètre "HANNA, modèle pH 211" à une température de référence 25 °C.
Conductimètre	conductivité	Un conductimètre "HANNA, modèle EC 214" à une température de 20 °C.
Éprouvette, CH <sub>3</sub> OH	Densité réelle, densité apparente, volume poreux et porosité	Méthanol de masse molaire de 32.04 g/mole et d'une pureté de 99%.
Spectrophotomètre, cuve	Densité optique	Mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS type "sp-2000 Spectrum".
Béchers, agitateur, burette, Iode, KI, Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Indice d'Iode	Iodure de potassium de masse molaire de 166.01g/ mole et d'une pureté de 99.5%. Thiosulfate de sodium de masse molaire de 248.18g/ mole et d'une pureté de 99.5%. Iode de masse molaire de 126.91 g/mole et d'une pureté de 99.96%.

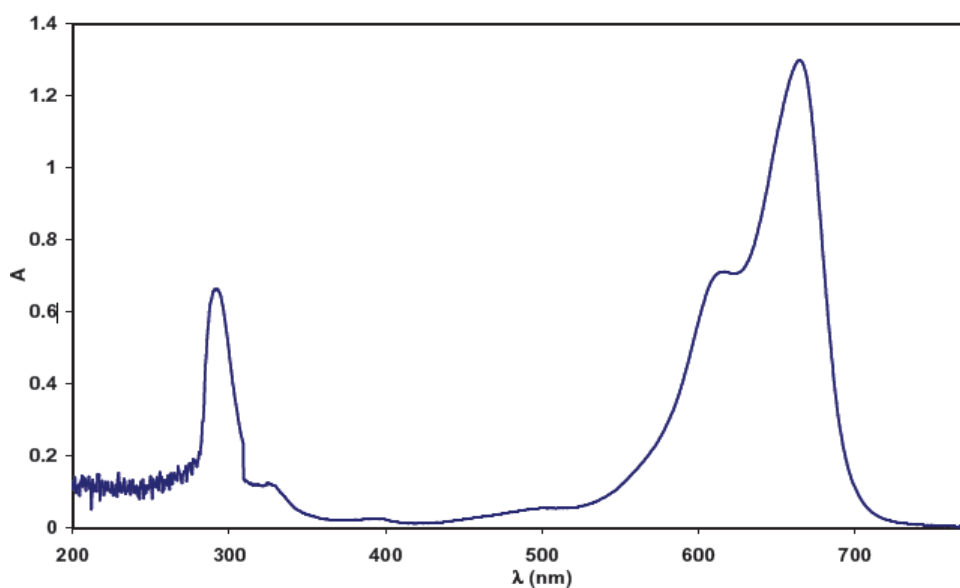
**Matériel commun:** Nous avons utilisé un ensemble de verrerie de type Duran-Enava tels que : entonnoirs, béchers, tubes à essai, éprouvettes, erlenmeyers, fioles jaugées. Des agitateurs magnétiques, papier filtre, balance électrique, barreaux magnétiques et l'étuve.

**Tableau V.2** : Caractéristiques du colorant utilisé comme modèle de polluant organique.

<b>Bleu de méthylène</b>		<b>Formule brute</b>	$C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^- \cdot 3 H_2O$	
		<b>Charge</b>	<i>positive</i>	
		<b>pKa</b>	<i>n/a</i>	
		<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	373,90	
		<b>Limite de solubilité</b>	50 g.L <sup>-1</sup> 0,14 mol.L <sup>-1</sup>	
		<b>Coefficients d'extinction molaires (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)</b>	680 nm	47446
			660 nm	81368
640 nm	55371			

Le bleu de méthylène ou (chlorure de méthylthioninium), est un composé organique qui est fortement coloré (bleu) et dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium chlorure. Il est utilisé dans de nombreux domaines, notamment la médecine (comme marqueur), comme colorant (indicateur redox), ou encore en aquariophilie pour ses propriétés antiseptiques et/ou fongicide. En adsorption, il est utilisé comme **molécule modèle** qui permet de calculer l'indice de bleu de méthylène, un paramètre qui quantifie la capacité d'adsorption de l'adsorbant pour les molécules de taille moyenne.

D'autre part, Ce colorant absorbe la lumière dans le domaine visible, et peut donc être dosé simplement par un spectrophotomètre UV-visible de type "sp-2000 Spectrum". La figure V.1 présente le spectre d'adsorption du bleu de méthylène.

**Figure V.1** : Spectre UV-visibles du bleu de méthylène.

Le spectre UV-visible du bleu de méthylène présente trois pics caractéristiques,  $\lambda_{293}$  nm,  $\lambda_{613}$  nm et  $\lambda_{664}$  nm. Les pics à 664 nm et 613 nm sont superposés et forment un massif plus large. Le pic à 293 nm peut être plus ou moins bien défini selon l'appareil. Nous avons choisi de mesurer les absorbances à  $\lambda_{660}$  nm, correspondant à la longueur d'onde qui donne une absorbance maximale pour la molécule testée. Les mesures des concentrations résiduelles en colorant sont calculées par la suite, à l'aide de l'équation de la loi de Beer Lambert. Le coefficient d'extinction molaire [ a été déterminé à partir de la droite d'étalonnage (Annexe -2-).

### V.1.2.3 Agent magnétisant

Pour les différentes expériences de l'imprégnation magnétique réalisées lors de cette étude, nous avons utilisé les réactifs suivants fournis par le laboratoire Biochem chemopharma:

- **Hématite ( $\pm\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )** : de masse moléculaire de 159.7 g/mole et d'une pureté de 89.9%.
- **Oxyde de fer ferreux ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )** : de masse moléculaire de 159.7 g/mole et d'une pureté de 99,2%.
- **Chlorure de fer ferrique hexahydraté ( $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ )** : de masse molaire de 270.33 g/mole et d'une pureté de 99.0%.
- **Chlorure de fer ferrique ( $\text{FeCl}_2$ )** : de masse molaire de 182.6 g/mole et d'une pureté de 98.7%.

## V.2 METHODES

### V.2.1 Méthodes de traitement

#### V.2.1.1 Carbonisation :

**Principe** : elle se déroule dans un four à moufle de type (PROLABO, VOLCA MC18), à la température choisie et pendant le temps déterminé pour cette étape. Elle est réalisée sous atmosphère inerte (en absence d'air) de manière à obtenir un produit carboné solide (appelé par la suite Carbonat), ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux).

**Protocole** :

- 1- Avant la calcination, les grignons subissent une déshydratation, ils sont mis à l'étuve à 105°C pendant 2h, afin d'éliminer l'humidité ;
- 2- Le four est préalablement préchauffé jusqu'à atteindre la température fixée pour la carbonisation ;
- 3- Prendre une masse de grignons d'olive équivalente au quart du creuset ;
- 4- Réalisation de la calcination à la température choisie, pour une durée déterminée ;

- 5- Trempage du carbonat obtenu dans de l'eau distillée froide afin de stopper la formation des cendres et d'éliminer les impuretés ;
- 6- Filtration avec papier filtre de type HA, puis séchage à l'étuve à 105°C ;
- 7- Stockage des carbonats obtenus dans des flacons à l'abri d'humidité.

Le protocole décrivant la transformation des grignons d'olive en carbonat est résumé dans la figure V.2 :

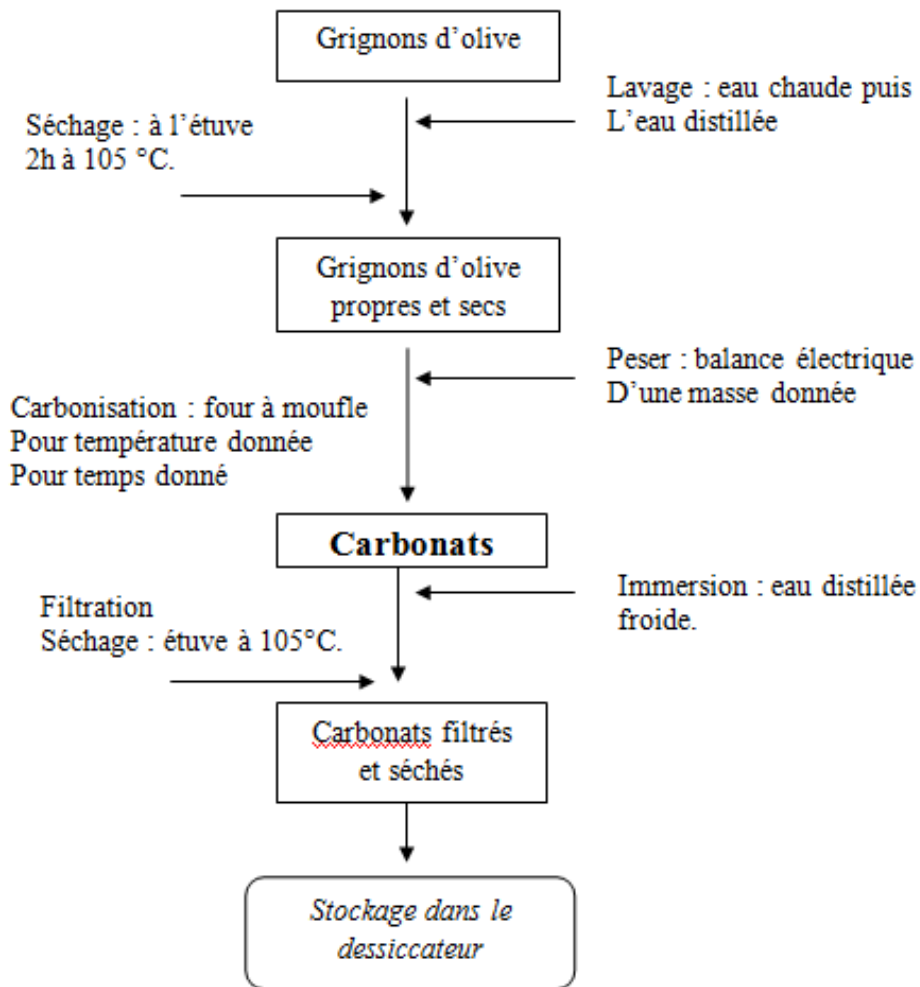


Figure V.2: Protocole de l'étape de la carbonisation.

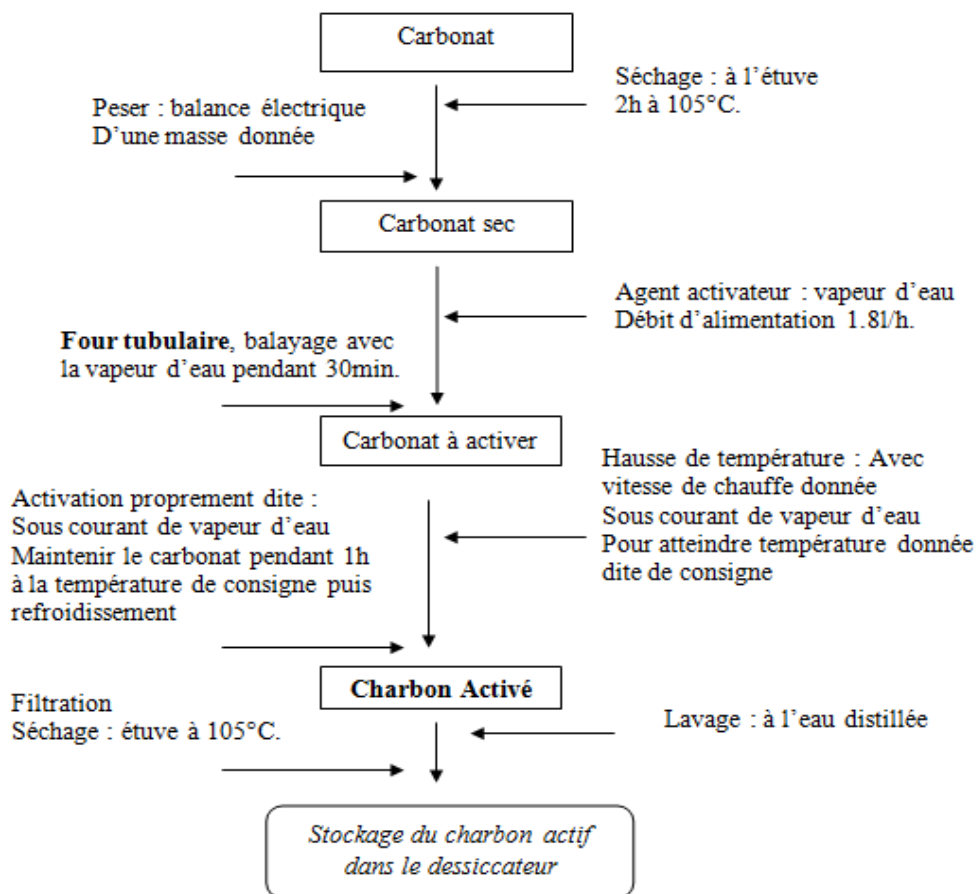
### V.2.1.2 Activation physique

**Principe :** elle se déroule dans un four tubulaire de type (CARBOLITE, Eurotherm 2416CG), c'est une gazéification partielle à haute température qui suit la carbonisation. Le grignon avec un haut contenu en carbone, est soumis à une carbonisation et fournit un résidu solide appelé carbonat. Sa structure poreuse est rudimentaire, c'est pourquoi on applique un processus d'activation. De cette façon le carbonat devient un « charbon actif ». L'agent activant utilisé est la vapeur d'eau, avec un débit d'alimentation de 1.8l/h.

**Protocole :**

- 1- Avant de passer à l'activation, les carbonats sont mis à l'étuve à 105°C pendant 2h;
- 2- Le débit de la vapeur d'eau est de 1.8l/h, maintenu constant lors de tous les essais d'activation réalisés ;
- 3- Une prise d'essai de 2.5g de carbonat est placée dans un tube au centre du four tubulaire, l'échantillon est soumis à un balayage de vapeur d'eau pendant 30min afin de chasser l'air dans le tube ;
- 4- Il est ensuite traité thermiquement jusqu'à une température dite de consigne avec une vitesse de chauffe (5 ou 20 °C/min) choisie sous courant de vapeur d'eau ;
- 5- Une fois la température de consigne atteinte, l'échantillon est maintenu à cette température pendant un certain temps (temps de permanence ou « soaking time »), fixé dans notre étude à 60 min, sous courant de vapeur d'eau ;
- 6- Finalement, et toujours sous le courant de vapeur, on laisse refroidir ;
- 7- Après refroidissement, l'échantillon est lavé avec de l'eau distillée, filtré puis séché à 105°C dans l'étuve, jusqu'à ce que sa masse devienne constante ;
- 8- Stockage dans des flacons dans un dessiccateur.

La figure V.3 suivante, décrit les différentes étapes qui permettent de transformer le carbonat en charbon actif.



**Figure V.3 :** Protocole de l'étape de l'activation.

### V.2.1.3 Imprégnation magnétique

**Principe :** elle est réalisée dans des béchers, sous une haute chimique. Le but de cette étape est d'assurer une imprégnation totale et rémanente afin d'offrir au précurseur carboné traité les propriétés magnétiques nécessaires pour le récupérer, après usage ultérieur par une simple application d'un champ magnétique externe par l'utilisation d'un aimant ou un électro-aimant.

**Protocole :**

Elle se déroule en une seule étape, elle consiste à imprégner le précurseur carboné (grignon ou carbonat) avec l'agent magnétique choisi, pendant une durée qui varie entre 2h et 48h. Lors de cette étape, nous avons choisi pour le rapport de la quantité d l'agent magnétisant par rapport à la masse du précurseur carboné à magnétiser, les valeurs suivantes : 0.12mmol/g, 0.25mmol/g, 0.62mmol/g et 1.25mmol/g.

### V.2.1.4 L'Induction magnétique

**Principe :** elle consiste à exposer l'échantillon à un champ magnétique externe, dans le but de lui faire acquérir des propriétés magnétiques. Dans notre cas, le champ magnétique externe est généré par une bobine. Nous avons utilisé lors de cette étape deux bobines de caractéristiques différentes, ces dernières sont présentées dans l' (annexe-2-).

**Protocole :**

- Brancher la bobine à un générateur électrique de type MCP lab electronics, Modèle : M10-TP 3003L ;
- Fixer l'intensité de courant qui permet de donner la valeur de l'inductance magnétique désirée (dans notre cas, nous avons utilisé 2mT, 6mT ou 11mT) ;
- Mettre le tube à essai contenant l'échantillon à induire au centre de la bobine pendant une durée fixe (de 5 à 120min). Une fois le charbon retiré de la bobine, la masse aimantée va être récupérée grâce à un aimant, puis mesurée (pesée). Et la masse non récupérée va être réintroduite dans la bobine, pour continuer l'induction jusqu'à un temps maximal de 2h.

### V.2.1.5 Isothermes d'adsorption

L'adsorption du bleu de méthylène à l'équilibre par le charbon actif magnétique et non magnétique est étudiée en construisant des isothermes d'adsorption, réalisées à une température constante (ambiante), et obtenues en reportant la quantité de colorant adsorbé normalisée par la masse d'adsorbant ( $Q_{eq}$ ) en fonction de la concentration en colorant dans la solution ( $C_{eq}$ ).



Avant de commencer l'adsorption, le charbon actif est bouilli pendant deux heures dans de l'eau distillée, séché dans une étuve à 105°C, jusqu'à poids constant, et stocké dans des bouteilles hermétiques.

Les échantillons utilisés pour construire ces isothermes sont obtenus en mettant en contact un volume  $V$  de 20ml d'une solution de colorant de concentration initiale  $C_o$  de 5 mg/l, 10 mg/l, 15 mg/l et 20 mg/l, à laquelle nous rajoutons une masse d'adsorbant connue ( $m=20$ mg) pendant un temps suffisant pour établir l'équilibre (24h). A l'équilibre, l'adsorbant chargé en polluant est séparé de la solution par filtration. La quantité de colorant non adsorbé dans la solution ( $C_{eq}$ ) est déterminée par dosage spectrophotométrique. La quantité de colorant adsorbé  $Q_{eq}$  est obtenue à partir de l'équation V.1.

$$Q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq}) \cdot V}{m} \text{ en mg/g} \quad V.1$$

#### V.2.1.6 Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption du BM dans une solution synthétique sur le Charbon Actif Magnétique CAM et sur le Charbon Actif Non Magnétique (non traité) CA, nous avons réalisé une série d'expériences en batch.

Les équilibres d'adsorption sont effectués dans des tubes contenant 20 ml de solution de concentration initiale  $C_o$  de 5 mg.l<sup>-1</sup> du BM. La masse du charbon est de 0.02g. Ces solutions sont maintenues sous agitation continue constante, à une température ambiante de 20 ± 2°C.

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps constants pendant 120min. Après filtration de chacun des échantillons, nous avons réalisé l'analyse par spectrophotométrie UV-Vis du filtrat. La capacité d'adsorption des adsorbants  $Q_{eq}$  est déterminée par l'équation V.1 (paragraphe V.2.1.5).

#### V.2.1.7 Séparation magnétique

**Principe** : elle est réalisée par l'utilisation d'un aimant d'une capacité de 30mT, qui permet de séparer la masse du charbon qui s'aimantée lors de l'étape de la magnétisation (l'imprégnation magnétique), de la totalité du charbon imprégné (traité). Lors de cette étape, nous avons défini un paramètre qui nous permet de qualifier l'efficacité de l'imprégnation en quantifiant le taux de séparation magnétique, qui est exprimé par la relation suivante :

$$\text{taux de séparation magnétique (\%)} = \frac{m_{CS}}{m_{CI}} \cdot 100 \quad V.2$$

Avec  $m_{CS}$  : masse du charbon séparé par application de force magnétique (g) ;  
 $m_{CI}$  : masse totale du charbon imprégné (g).

**Protocole :**

Il suffit de mettre l'aimant (de forme rectangulaire et de capacité de 30mT), sur la paroi latérale du bécher contenant le charbon actif magnétisé, pour séparer la quantité du charbon aimanté de la totalité du charbon imprégné par le traceur magnétique. La détermination des masses correspondant aux quantités du charbon aimanté et non aimanté permet de calculer le taux de séparation magnétique.

**V.2.2 Méthodes de caractérisation**

Les analyses physico-chimiques ont été réalisées suivant des méthodologies normées, couramment utilisées pour la caractérisation des charbons actifs.

**V.2.2.1 Taux d'humidité et taux de cendres :** ces deux paramètres sont importants lorsqu'il s'agit de sélectionner un Charbon actif. Avant utilisation, l'humidité doit être inférieure à 5% (**Fiessinger et Richard., 1975**).

Tandis que la teneur en cendres (Le taux de cendres représente le résidu minéral après calcination de la matière organique) ne doit pas dépasser les 10%, ce taux est calculé d'après la norme AFNOR v03-720 (**Fiessinger et Richard., 1975**).

**L'humidité :** elle permet de connaître la teneur en eau du charbon actif. Elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$\text{Taux d'humidité } H(\%) = \frac{\text{masse avant séchage} - \text{masse après séchage}}{\text{masse initiale}} \cdot 100 \quad \text{V.3}$$

Le séchage est réalisé dans une étuve à 105°C pendant 2 heures.

**Les cendres :** Le taux de cendres permet de connaître la part de la matière organique qui entre dans la structure du charbon actif. Il est exprimé en % de masse par rapport à la matière sèche.

Le taux de cendres est défini par :

$$\text{Taux de cendres } (\%) = \frac{m}{m_0} \cdot 100 \quad \text{V.4}$$

Tel que :  $m_0$  : 1g de charbon actif ; et  $m$  : masse de cendre pesée après avoir été introduite dans un four à 800°C pendant deux heures.

**Protocole :**

- 1- Dans une nacelle à incinération préalablement chauffée (à 800°C), mise dans le dessiccateur et tarée, nous allons peser une masse  $m_0$  de 1g de l'échantillon ;
- 2- Effectuer l'incinération dans le four à moufle à 800°C, pendant deux heures de temps ;
- 3- Quand l'incinération est terminée, retirer la nacelle du four. Et la mettre dans le dessiccateur, peser le résidu d'incinération. Soit  $m$  la masse pesée.

**V.2.2.2 Densité apparente :**

C'est un paramètre utilisé surtout pour les CA en grains. C'est la masse de charbon actif nécessaire pour remplir un volume donné exprimé en  $\text{kg/m}^3$  ou en  $\text{g/cm}^3$ . L'AWWA (American Water Works Association) recommande l'utilisation des charbons ayant une densité apparente supérieure à  $350\text{kg/m}^3$ .

**Mode opératoire :**

On met dans une éprouvette préalablement lavée et séchée, une quantité du CA correspondant à un volume  $V_t$  (soit  $V_t = 2\text{ml}$ ). On tasse bien les grains.

La tare et la masse totale permettent de déterminer la masse de l'échantillon correspondant au volume qu'il occupe :

$$da = \frac{m}{V_t} \quad \text{V.5}$$

Tel que  $da$  : densité apparente du CA [ $\text{g/cm}^3$ ] ;  $m$  : masse du charbon actif correspondant au volume [ $\text{g}$ ] et  $V_t$  : le volume qu'occupe le CA [ $\text{cm}^3$ ].

**V.2.2.3 Volume poreux et porosité**

La porosité est définie comme étant le rapport du volume de vide sur le volume total de l'adsorbant.

**Mode opératoire :**

Dans une éprouvette de 5ml, on met 2ml de CA (soit  $m_1$ ). On y ajoute le méthanol jusqu'à un volume total de 4ml (soit  $m_2$ ). La différence  $m_2 - m_1$  (en grammes) donne la masse réelle du liquide ajouté à l'éprouvette ; le volume réel du liquide sera donc :

$$V = \left[ \frac{(m_2 - m_1)}{\rho_{liq}} \right] \quad \text{V.6}$$

Avec  $V_2=2\text{ml}$  le volume apparent du liquide, la différence  $\left[ \frac{(m_2-m_1)}{\rho_{liq}} - V_2 \right]$  donne le volume du liquide qui remplit les pores du CA (volume des pores de l'adsorbant), c'est-à-dire le volume poreux, soit :

$$VPT = \left[ \frac{(m_2-m_1)}{\rho_{liq}} - V_2 \right] \quad V.7$$

La porosité est calculée par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_t} = \frac{\left[ \frac{(m_2-m_1)}{\rho_{liq}} - V_2 \right]}{V_t} \quad V.8$$

Avec :  $V_t = 4 \text{ ml}$  ;  $V_2 = 2 \text{ ml}$  et  $d$  : densité du méthanol =  $0.792 \text{ [g/cm}^3\text{]}$  (de masse molaire de  $32.04 \text{ g/mole}$  et d'une pureté de 99% (Biochem chemopharma)).

#### V.2.2.4 Densité réelle :

On la définit comme étant le rapport de la masse de l'échantillon au volume réel de la matière solide (sans le volume du vide poreux). Elle est déduite de la formule suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{da}{dr} \quad V.9$$

Tel que  $\mu$  : porosité ;  $da$  : densité apparente  $[\text{g/cm}^3]$  ; et  $dr$  : densité réelle  $[\text{g/cm}^3]$ .

#### V.2.2.5 Le burn-off :

Il indique la perte de masse ou le degré d'activation ou encore le taux d'activation, il donné par la formule suivante :

$$\text{Burn - off (\%)} = \frac{m_o - m_{finale}}{m_o} \cdot 100 \quad V.10$$

Avec  $m_{finale}$  : masse du CA obtenu  $[\text{g}]$  ; et  $m_o$  : masse du carbonat utilisée égale à  $2.5 \text{ [g]}$ .

Le burn-off augmente avec la durée de la réaction d'activation. Aussi les micro- et les méso-pores (qui seuls contribuent à la capacité d'adsorption) sont produits par des burn-off inférieurs à 50%. Au-delà de ce degré, les macro-pores se forment au détriment des micro- et méso-pores (Dubinin., 1979).

### V.2.2.6 Le pH

Une masse de 1g du CA est introduite dans 150ml d'eau distillée placée dans un bécher et laisser pendant 24heures. Le mélange est homogénéisé à température ambiante à l'aide d'un agitateur magnétique avec une vitesse moyenne. L'électrode de mesure du pH-mètre de type "HANNA modèle pH 211", est plongée dans la suspension et des lectures de pH sont effectuées périodiquement jusqu'à sa stabilisation. La mesure est réalisée suivant la méthode NFT 92-008 (2001).

La **Conductivité** : a été mesuré par un conductivité-mètre type HANNA EC214 ; selon la méthode 2510 CONDUCTIVITY,

### V.2.2.7 Indice du Bleu de méthylène

On prend une masse déterminée de charbon actif (1g). On la place dans un erlenmeyer et on y ajoute 100ml de bleu de méthylène. On agite ensuite pendant 30min avant de procéder à la filtration sur papier filtre (**Fiessinger et Richard., 1975**).

On détermine la densité optique du filtrat à la longueur d'onde maximale du bleu de méthylène (660 nm) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Connaissant la D.O. initiale du bleu de méthylène, on détermine la capacité d'adsorption en %.

$$C. A. (\%) = \frac{(D.O. \text{ initiale} - D.O. \text{ finale}) \times 100}{D.O. \text{ initiale}} \quad V.11$$

### V.2.2.8 Indice d'Iode :

Pour les charbons actifs destinés à des applications en traitement des eaux, l'indice d'iode représente la quantité d'iode, exprimée en mg, adsorbée sur 100g de charbon actif.

#### *Mode opératoire :*

Une quantité de 0,2g de charbon actif préalablement séchée dans l'étuve à 105°C, est mise en contact avec 20 ml d'iode de normalité 0,2N pendant 30 minutes et agitée fréquemment. La solution est filtrée sur papier filtre type HA, puis 10 ml du filtrat sont prélevés et titrés avec du thiosulfate de sodium à 0,1N jusqu'à décoloration. L'indice d'iode est donné par la relation suivante :

$$I = (20 - A) \cdot 25.5 \cdot 5 \text{ en } (mg/g) \quad V.12$$

Tel que 'A' est le volume de thiosulfate (0,1N) versé correspondant à la quantité d'iode adsorbée.

Le thiosulfate de sodium utilisée a une masse molaire de 248.18g/ mole et d'une pureté de 99.5%. La masse molaire de l'Iode est de 126.91 g/mole et d'une pureté de 99.96%, tous deux fournis par Biochem chemopharma.

### V.2.2.9 Mesure de l'induction

Le teslamètre utilisé lors de cette étape est de type DF3901, c'est un appareil électronique équipé d'une sonde qui transforme le champ magnétique en différence de potentiel (par effet Hall), reliée à un boîtier sur lequel on peut lire une valeur. Cet appareil mesure non pas la norme  $B$  du champ magnétique, mais la projection du champ sur l'axe de la sonde (sonde axiale). On mesure donc le produit scalaire entre le champ  $\vec{B}$  et le vecteur  $\vec{u}_{sonde}$  directeur de la sonde, soit :

$$B_{mesure} = \vec{B} \cdot \vec{u}_{sonde} = B \cos \theta \quad V.13$$

(Si  $\theta$  est l'angle entre la sonde et la direction du champ).

L'appareil doit être réglé pour éliminer les perturbations dues aux champs magnétiques naturel (champ terrestre) ou environnant.

#### **Mode opératoire :**

- Mise sous tension de l'appareil, et connexion de la sonde au boîtier ;
- Fixer la direction de la mesure (sur l'axe des x ou y), sélectionne le calibre désiré (20 ou 100mT) puis régler le point zéro ;
- Amener la sonde à l'intérieur de la bobine, et lire la valeur affichée sur le boîtier de l'appareil.

*Chapitre VI :*  
*Résultats et Discussions*

# **Résultats et Discussion**

L'ensemble des résultats obtenus lors de notre travail sont regroupés dans ce sixième et dernier chapitre, que nous allons le subdiviser en trois parties.

Dans la première partie, nous avons résumé les différents essais de l'optimisation du protocole d'élaboration du charbon actif, à savoir dans ses deux principales étapes la carbonisation et l'activation physique. Dans la deuxième partie, nous avons rapporté les résultats des différentes expériences menées afin de faire acquérir au charbon actif des propriétés magnétiques rémanentes.

Enfin, pour vérifier les performances des différents charbons de valorisation (magnétisé et non magnétisé), élaborés lors de notre étude, nous rapportons les résultats obtenus lors des essais d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons élaborés, de même des caractérisations supplémentaires sont également menées.

## **VI.1 ELABORATION ET CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF NON MAGNETIQUE**

### **VI.1.1 Détermination des paramètres opératoires de la carbonisation**

La carbonisation est un traitement thermique qui a pour effet d'éliminer les produits volatils, de façon à ne conserver qu'un squelette carboné. Pour cela, lors des expériences de la calcination, nous nous sommes intéressés à faire varier trois paramètres opératoires, à savoir la température, la durée de la carbonisation ainsi que la masse à calciner.

Nous rappelons que le but recherché lors de cette étape, y est d'obtenir la meilleure élimination de la matière volatile tout en conservant un bon rendement massique.



Le rendement massique de la carbonisation est calculé à partir de la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{\text{masse du carbonat obtenu après calcination}}{\text{masse de grignons à calciner}} \cdot 100 \quad \text{VI.1}$$

Les différents paramètres opératoires étudiés lors de cette étape d'optimisation des paramètres de la carbonisation varient selon les plages suivantes:

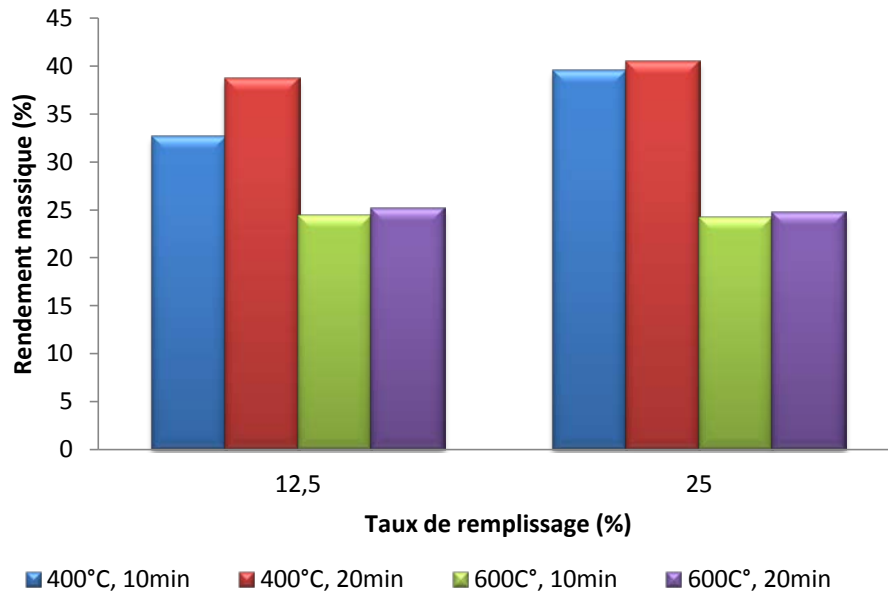
- de 400 à 600 °C pour Les températures de calcination ;
- de 12.5 à 25% (correspondant respectivement à 5 et 10g) pour les taux de remplissage étudiés du creuset ;
- de 10 à 30 minutes pour les temps de séjour dans le four à moufle.

#### VI.1.1.1 L'étude de l'influence du taux de remplissage

Dans ces manipulations, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet du volume de remplissage du creuset en matériau étudié, les rapports volume du matériau/volume du creuset étudiés sont de 1/8 (soit 12.5%) et de 1/4 (soit 25 %), c'est généralement les taux adoptés par plusieurs auteurs (**Fernandez Ibañez., 2002 ; Antonin *et al.*, 1999**) dans ces cas de figures.

Lors de cette étude, nous avons réalisé huit essais de carbonisation, à deux températures 400°C et 600°C, pour des temps de carbonisation de 10 et 20 minutes.

Les résultats obtenus de ces essais sont reportés sur la figure VI.1 qui représente l'influence du taux de remplissage du creuset sur le rendement massique de la carbonisation.



**Figure VI.1 :** Evolution du rendement massique de la calcination en fonction de la masse introduite, pour des températures et temps différents.

Nous remarquons que le taux de remplissage n'a pas une influence significative sur les valeurs des rendements massiques obtenus, la variation de la perte en masse est inférieure à 3% à quand la calcination a lieu à une température de 400°C, et elle est même à moins à 1% pour la calcination réalisée à 600°C.

D'ors et déjà de ces premières constatations, nous pouvons affirmer que pour les deux masses étudiées, les taux de remplissage examinés n'influent pas de manière significative sur les rendements de la calcination obtenus. Dorénavant, nous opterons pour le taux de remplissage de 25% pour effectuer le reste de nos expériences et ceci pour simplement affaire de commodité, la masse du matériau obtenu à 25 % y est plus grande.

#### VI.1.1.2 L'étude de l'influence de la température de la calcination

Dans cette série d'essais, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la température de calcination sur les rendements massiques. Pour ce faire, nous avons réalisé 15 essais de calcination et ce pour des températures comprises entre 400 à 600°C, et à des durées de traitements différentes soit de 10, 20 et 30 minutes. Ces temps de calcination adoptés pour les essais ce sont ceux généralement adoptés par la littérature (Stoekli ., 1990 ; Slasli., 2002).

Le taux de remplissage du creuset est maintenu constant et égal à 25%, soit un rapport volume matériau/volume du creuset de 1/4 pour toutes les expériences. Les résultats sont résumés dans le tableau VI.2.

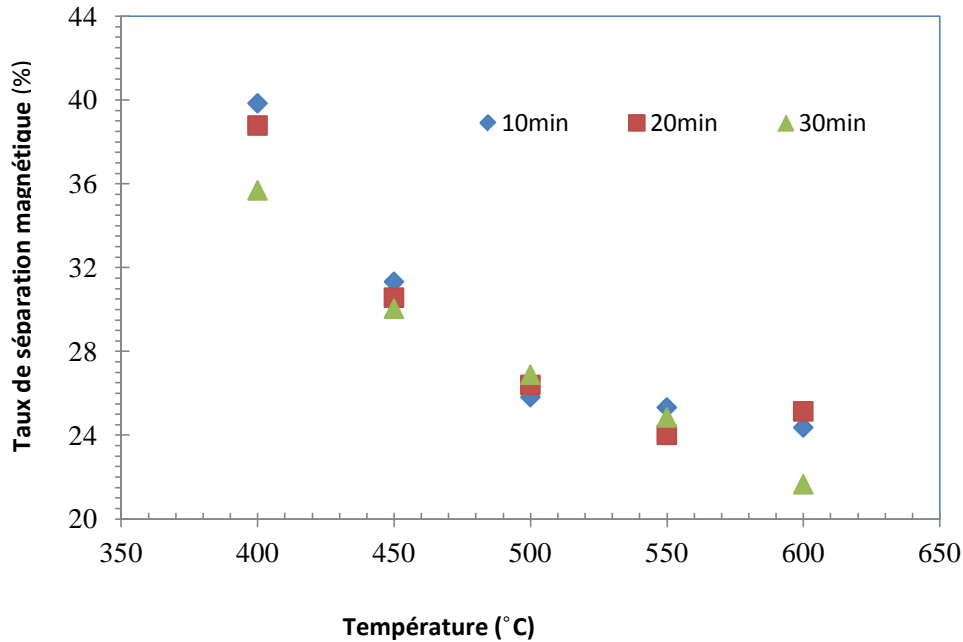
**Tableau VI.2 :** Etude de l'influence des variations de la température de la carbonisation sur le rendement massique.

Essai	T° en °C	Temps (min)	Rendement (%)
1	400	10	39.85
2	400	20	38.79
3	400	30	35.69
4	450	10	31.33
5	450	20	30.57
6	450	30	30.04
7	500	10	25.82
8	500	20	26.40
9	500	30	26.89
10	550	10	25.33
11	550	20	24.02
12	550	30	24.85
13	600	10	24.37
14	600	20	25.14
15	600	30	21.66

Nous avons reporté les résultats obtenus sur la figure (VI.2) qui représente la variation des rendements massiques de la carbonisation en fonction de la température de calcination et ce à différents temps de traitement à savoir 10 min, 20 min et 30 min.

Nous remarquons que le rendement massique décroît assez sensiblement avec l'augmentation de la température, entre 400 et 500°C, et ce quel que soit la durée de la carbonisation. Ceci peut être expliqué par la part prépondérante de matières volatiles constituantes essentielles du matériau qui sont presque éliminées à des températures voisines de 550 °C, au-delà de laquelle les pertes en masse supplémentaires ne sont plus enregistrées. Dans notre cas à une température de 500°C, on peut estimer la masse résiduelle ne constitue que 25 à 26% de la masse sèche initiale soit une teneur en matières volatiles de l'ordre de 75%. Une température plus élevée n'apporterait qu'une perte en rendement massique inférieur à 3 %.

Des résultats constatés, nous adoptons dorénavant la température de 500°C, comme température de travail pour la phase de calcination.



**Figure VI.2 :** Les variations du rendement massique de la calcination en fonction de la température pour les différents temps de contact étudiés. Taux de remplissage du creuset ¼.

**Byrne et al., 1997 ; Fernandez et al., 2001** rapportent que le choix de cette température tiendrait compte essentiellement de deux facteurs :

1. A savoir la température de pyrolyse du matériau à partir de laquelle le rendement massique reste constant.
2. Pour des matériaux végétaux, la température finale minimale de travail est donnée par la température à laquelle se forment les couches polyaromatiques.

D'autre part, dans notre cas, il s'agit d'une matière végétale de nature lignocellulosique qualifiée de matière dure et selon les travaux de Tang et Bacon (**1964**) sur la pyrolyse de la cellulose, et la lignine ; ils montrent que ces derniers subissent une décomposition thermique dans un domaine de température bien défini.

Le mécanisme de conversion de la cellulose en carbone se déroule en quatre étapes successives :

- (a), la désorption de l'eau adsorbée à partir de 150°C ;
- b), la perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300°C ;

- (c), la rupture des chaînes ou dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-C entre 240 et 400°C ;
- et finalement, (d), l'aromatization à partir de 400°C, qui aboutit à la formation des couches de type graphitique.

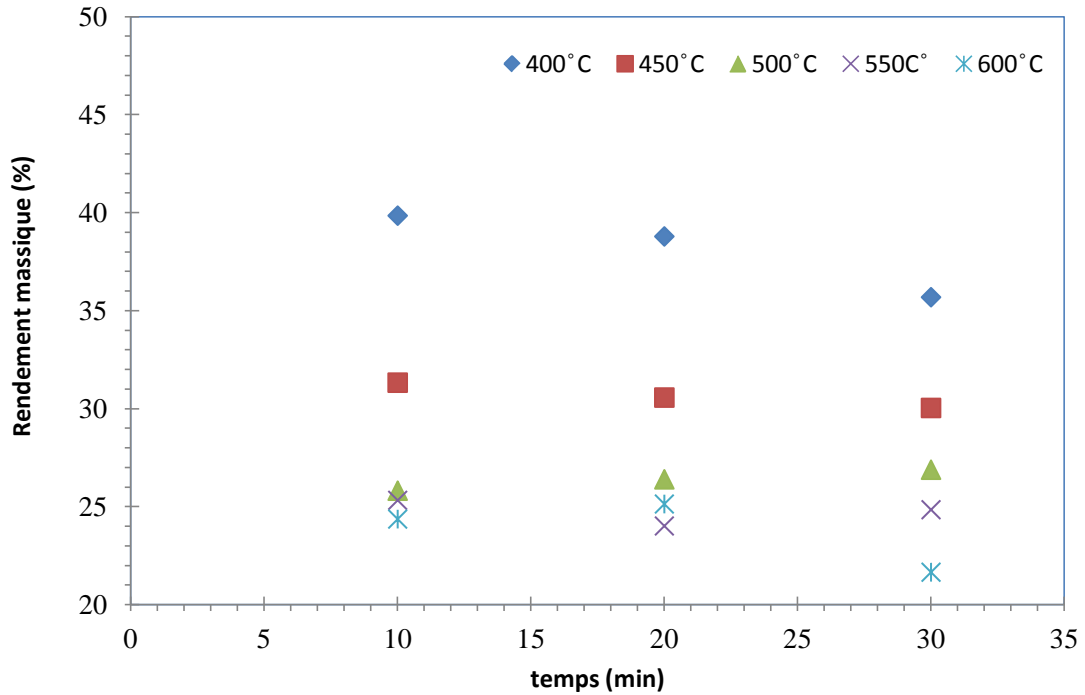
Cependant, ils admettent que la décomposition thermique des végétaux est le résultat de la décomposition séparée de chacun de ses composants. On peut donc suivre ce processus par trois grandes étapes : Décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260°C, suivie par celle de la cellulose entre 240 et 350°C et finalement la dégradation de la lignine entre 280 et 500°C.

On s'appuie sur la figure suivante (VI.3) pour déterminer la durée de calcination nécessaire pour effectuer la calcination:

Nous remarquons qu'à températures de 400 et de 450°C, l'augmentation du temps de calcination peut influencer sur le rendement ceci peut être expliqué par une carbonisation incomplète des grignons (présence toujours de matière volatile).

A 500°C, nous remarquons que le rendement varie très peu avec le prolongement de la calcination (de 1%), ce qui permettra d'affirmer qu'on atteint à une élimination presque totale de la matière volatile des grignons. A partir de 600°C, l'augmentation du temps de contact diminue le rendement, et ce probablement est dû à la perte de masse carbonée induite par les interactions avec les produits de la gazéification.

D'après les différents résultats présentés ci-dessus, nous avons choisi les paramètres suivants pour l'étape de la calcination : une température de 500°C, pour une durée de 10 minutes et un taux de remplissage du creuset de 25% (1/4).



**Figure VI.3 :** Les variations du rendement massique en fonction du temps, pour les différentes températures étudiées. Taux du remplissage du creuset est (1/4).

### VI.1.2 Activation et caractérisation des charbons actifs obtenus

Le rôle de l'étape de l'activation, est de développer les pores et leur distribution dans la structure carbonée à l'aide de l'utilisation d'un agent activant. Lors de cette étape, nous avons élaboré deux types charbons actifs, par activation physique, en utilisant de la vapeur d'eau comme agent activant.

La température de l'activation est fixée à 800°C, toutes les conditions opératoires ont été maintenues constantes comme décrits précédemment selon le protocole du paragraphe V.2.1.2. Seule la vitesse de chauffe (qui est directement liée au temps de séjour dans le four d'activation), qui varie, nous avons opté pour une petite vitesse de chauffe de 5°C/min et une grande vitesse de chauffe de 20°C/min.

Nous avons adopté les symboles CA 5 et CA 20, pour désigner les charbons actifs non magnétiques activés à 800°C pour des vitesses de 5 et 20°C/min respectivement.

Les caractéristiques des deux charbons actifs non magnétiques obtenus, sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau VI.3** : Les caractéristiques des charbons actifs non magnétisés.

<b>Les caractéristiques physico-chimiques</b>											
Le CA	Rm (%)	Bof (%)	Da (g/cm <sup>3</sup> )	Dr (g/cm <sup>3</sup> )	$\epsilon$	VPT (cm <sup>3</sup> )	Th(%)	Tc(%)	pH	I (mg/g)	I <sub>B</sub> (%)
CA 5	26.30	33.62	441.3	694.76	0.365	0.730	2.99	8.81	7.89	951	95.68
CA 20	33.07	16.53	389.6	668.21	0.417	0.833	3.02	8.47	7.28	1440	91.69

*Rm* : rendement classique ; *Bof* : burn-off ; *Da* : densité apparente ; *Dr* : densité réelle ;  $\epsilon$  : porosité ; *VPT* : volume poreux total ; *Th* : taux d'humidité ; *Tc* : taux de cendres ; *I* : Indice d'iode ; et *I<sub>B</sub>* : Indice du bleu de méthylène.

A partir de ces premiers résultats primaires, nous pouvons voir que le rendement massique du charbon CA 5 est inférieur à celui obtenu avec le CA 20, ceci est dû au temps de son activation qui est plus élevé : 220 minutes pour le charbon activé avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, contre 100 minutes pour le CA 20. La perte de masse, due aux deux traitements thermiques est estimée dans notre cas de 6.77%.

Le Burn-off ou taux d'activation augmente avec la durée de la réaction d'activation (**Fernandez et al., 2001**), ce fait est vérifié pour nos résultats où ce paramètre est deux fois plus élevé pour l'activation qui a duré 220min (33.62%), contre 16.53% obtenu pour une activation de 100min correspondant au CA 20.

D'après, la littérature (**Fernandez et al., 2001**), les micropores et mésopores sont produits par des burn-off inférieurs à 50% et qu'au-delà de ce degré d'activation, les macropores se forment au détriment des micro- et mésopores. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons calculé les indices d'Iode et du bleu de méthylène.

L'indice du BM, est utilisé pour quantifier la capacité d'adsorption pour les molécules de taille moyenne. Dans notre cas, et pour les deux charbons élaborés, nous remarquons que cet indice est supérieur à 90%. Et donc, nous pouvons déduire, que nos charbons présentent des mésopores d'environ 2 à 5 nm.

L'indice d'iode, quant à lui, permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif jusqu'à 2 nm. Plus sa valeur est élevée plus l'affinité d'adsorption du matériau pour les petites molécules est grande. D'après les résultats obtenus pour nos échantillons, nous pouvons déduire que le CA 20, qui présente un indice d'Iode de 1440 mg/g présente une structure micro-poreuse plus développée que celle enregistrée pour le CA 5 (indice d'Iode de 950 mg/g). D'autres parts, les valeurs obtenues pour nos charbons de valorisation se situent dans l'intervalle de 500 et 1200 mg/g, fixé pour les charbons actifs selon l'AWWA.

Pour la porosité et le volume poreux, nous remarquons que les valeurs obtenues pour le CA 20 sont meilleures que celles du CA 5. Comparant ces résultats avec ceux du burn-off, nous pouvons déduire que la porosité du CA 20 est probablement due à la présence d'une microporosité plus développée que celle du CA 5. Ceci est vérifié également par le calcul de l'indice d'Iode, qu'effectivement il est de 1441 mg/g pour le CA 20 contre 950 mg/g pour le CA 5.

En rajoutant les résultats de l'indice du bleu de méthylène où l'indice obtenu pour le CA 5 est de 95.68% contre 91.69% pour le CA 20. Nous pouvons déduire qu'une vitesse d'activation de 5°C/min favoriserait le développement des mésopores au détriment des micropores.

Les taux de cendres obtenus de 8.81 et de 8.47%, respectivement pour le CA 5 et CA 20 ; répondent aux normes de la Fao (Food and Agriculture Organization), où ils doivent être inférieurs à 10%. Ceci est dû probablement à une bonne élimination de la matière minérale lors des deux étapes du traitement thermique.

## **VI.2 ELABORATION ET CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF MAGNETIQUE**

Afin d'offrir des propriétés magnétiques à nos charbons actifs, nous avons réalisé plusieurs imprégnations magnétiques, en faisant varier certains paramètres. Dans un premier temps, nous avons choisi d'apporter notre traceur magnétique au sein du système sous la forme d'un oxyde de fer ferreux ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Nous avons par la suite, suivi l'influence de ces derniers sur la qualité de la séparation, quantifiée par le taux de séparation magnétique, exprimé selon la relation suivante :

$$\text{Taux de séparation magnétique (\%)} = \frac{\text{masseducharbon séparé par l'aimant}}{\text{massetotaleducharbonimprégné}} \cdot 100 \quad \text{VI.2}$$

### **VI.2.1 Etude de l'influence de la basicité sur l'imprégnation.**

#### **VI.2.1.1 Etude de l'influence du pH sur la qualité de séparation**

Lors de cette étape, nous avons imprégné les grignons d'olive avec de l'oxyde de fer ferreux à un rapport de 0.25mmole/g de grignons d'olive. La durée de l'imprégnation magnétique est de 24h. Après filtration et séchage à l'étuve à une température de 105°C, nous



effectuons une calcination et une activation dans les conditions opératoires déterminées précédemment.

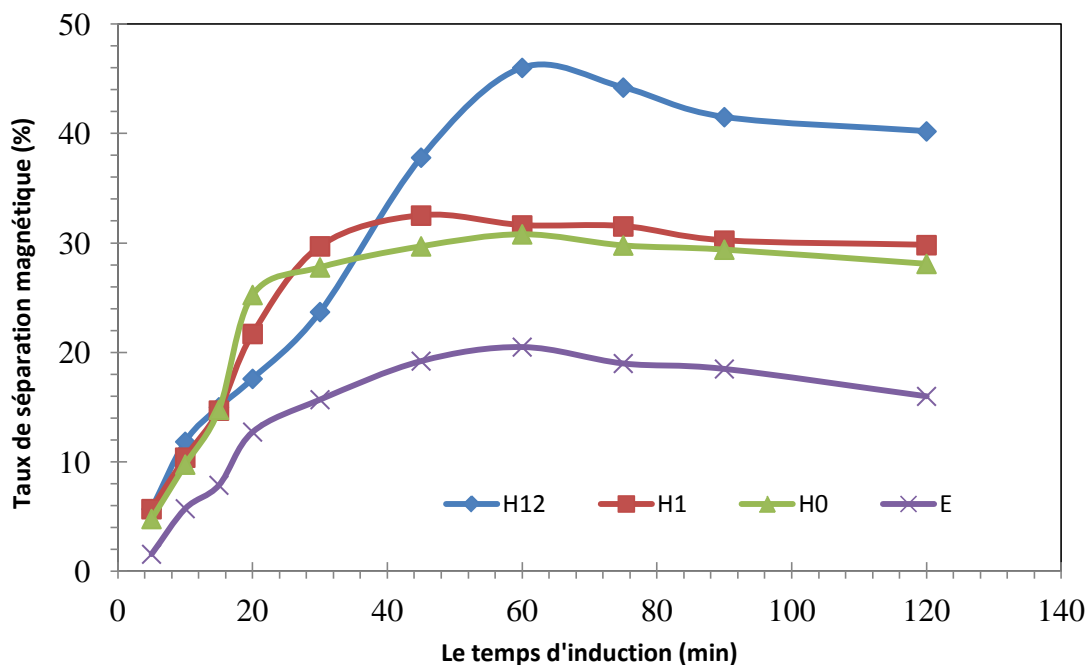
La solution d'imprégnation est un mélange d'une solution de carbonate de calcium à 0.015M, à laquelle, nous avons rajouté le même volume d'une solution d'HCl à différentes concentrations de 0.1, 1 et 12M. D'autre part, nous avons utilisé l'eau distillée comme milieu de référence

Une fois, les charbons actifs obtenus, nous les avons induits avec un solénoïde A à 2mT, la masse induite est la même pour tous les échantillons à aimanter, et nous avons par la suite suivi la cinétique de l'induction. Les résultats obtenus pour les différentes solutions sont représentés sur la figure suivante (VI.4) :

A partir de ces résultats, nous remarquons que les courbes pour les différentes solutions utilisées, présentent la même allure, et qu'à partir de 45min d'induction, elles présentent des plateaux sauf pour la solution H12, où nous avons un pseudo-pic après 60min d'induction pour un taux d'environ 45%, puis une diminution estimée de 6% après une heure supplémentaire de traitement.

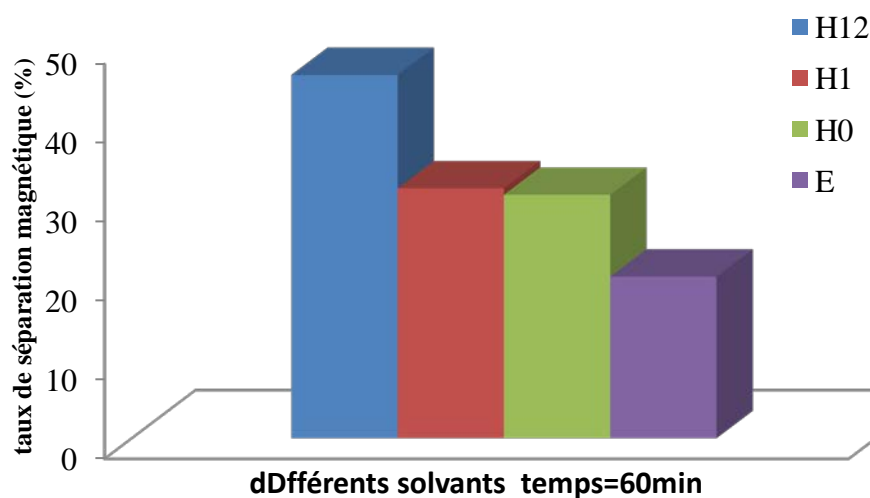
Nous remarquons également que le taux de séparation augmente avec la diminution du pH. Et que ses valeurs maximales sont obtenues après 1 heure d'induction (la figure VI.5). Données en ordre croissant, les taux de séparation obtenus sont de 19.22%, de 29.7%, de 32.51 et 46%, pour les solutions E, H0, H1 et H12 respectivement.

***Nota Bene :*** les symboles H0, H1, et H12, qui vont figurer dans le reste de nos résultats, désignent les résultats des expériences utilisant des solutions du traceur magnétique contenant du HCl aux différentes concentrations, respectivement de 0.1, 1 et 12M. Et le symbole E pour la solution d'oxyde ferreux dissous dans de l'eau distillée.



**Figure VI.4 :** Evolution du taux de la séparation magnétique en fonction du temps d'induction, pour les différents pH étudiés.  $B=2\text{mT}$ ,  $m=0.3\text{g}$ ,  $R=0.25\text{mmol/g}$ ,  $T^{\circ}=800^{\circ}\text{C}$ ,  $v=5^{\circ}\text{C/min}$ , GO.

La figure suivante V.5, présente les variations du taux de séparation pour les différents pH étudiés, après une heure d'induction à 2mT.



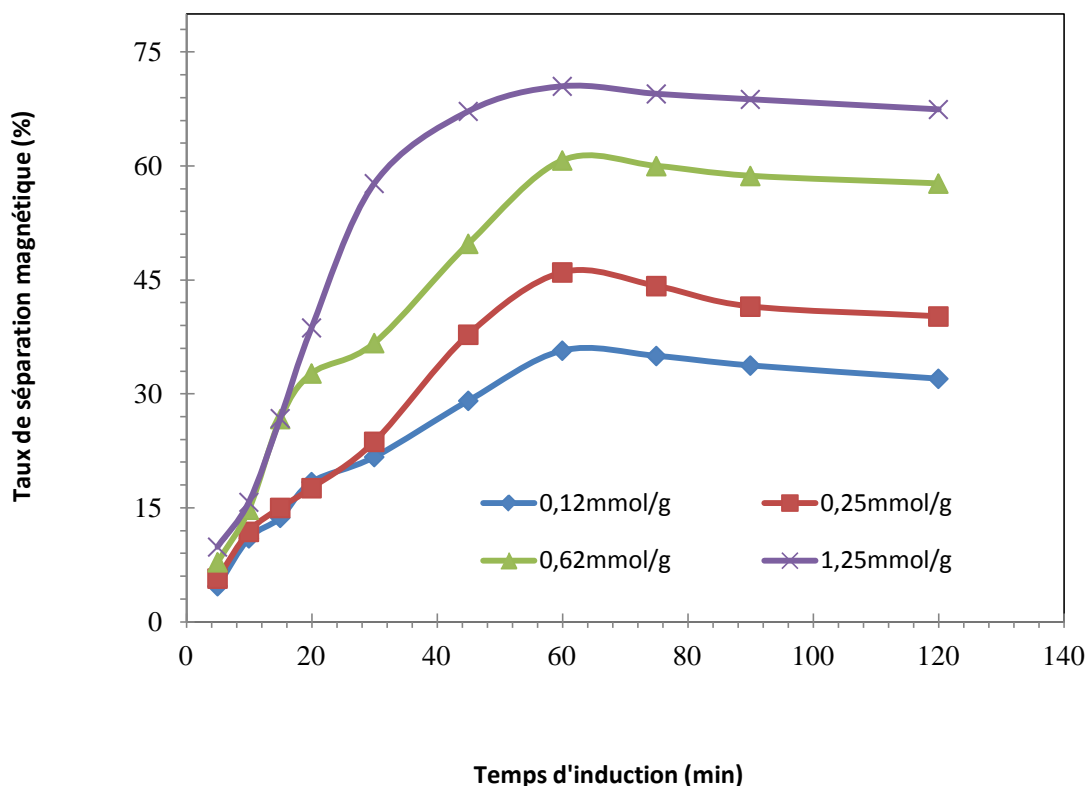
**Figure VI.5 :** Représentation des rendements de séparation magnétique pour les différents pH étudiés.  $B=2\text{mT}$ ,  $m=0.3\text{g}$ ,  $R=0.25\text{mmol/g}$ ,  $T^{\circ}=800^{\circ}\text{C}$ ,  $v=5^{\circ}\text{C/min}$ . GO,  $t_{\text{ind}}=60\text{min}$ .

Nous remarquons que le taux de séparation le plus faible est enregistré avec la solution de l'eau distillée, avec un taux séparation magnétique de 19.22%, et que pour les solutions acides, le taux de séparation magnétique augmente avec l'abaissement du pH, jusqu'à atteindre un maxima de 46% enregistré pour la solution H12. C'est cette dernière qui est choisie pour effectuer le reste des expériences.

### VI.2.1.2 Etude de l'influence de la teneur en traceur sur la qualité de séparation

Lors de cette étape, nous allons chercher le rapport (traceur/précurseur carboné) optimal pour l'imprégnation magnétique. Pour cela, nous avons fait varier ce rapport entre : 0.12mmol/g, 0.25mmol/g, 0.62mmol/g et 1.25 mmol/g. Les autres paramètres ont été maintenus constants.

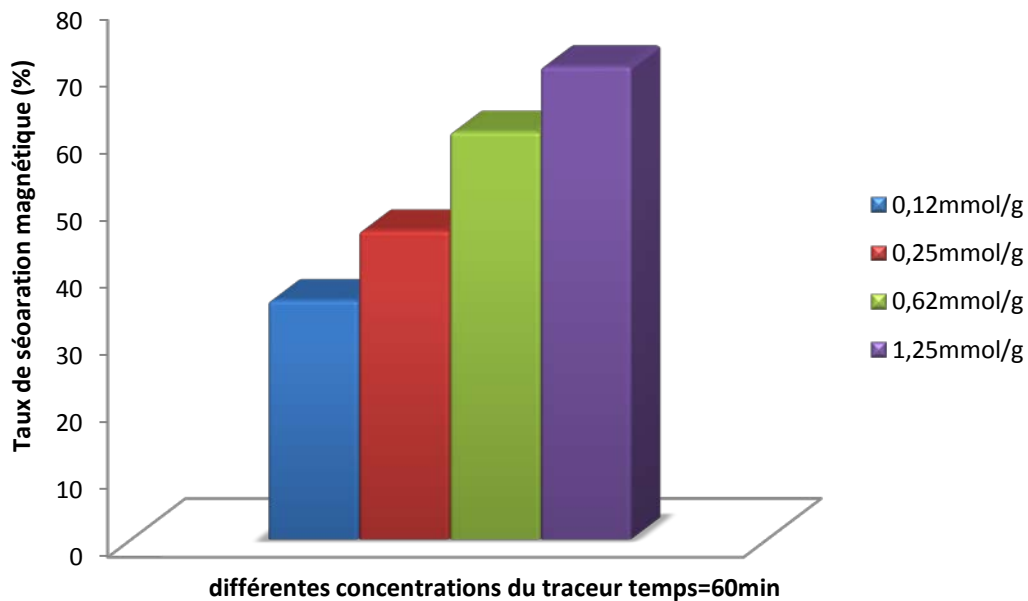
Les différents résultats obtenus sont résumés dans la figure suivante (VI.6):



**Figure VI.6 :** Evolution du rendement de la séparation magnétique en fonction du temps d'induction, pour différentes teneurs en oxyde de fer.  $B=2\text{mT}$ ,  $m=0.3\text{g}$ ,  $T^{\circ}=800^{\circ}\text{C}$ ,  $v=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . GO.

A partir des résultats présentés dans cette la figure, nous remarquons que les taux de séparation magnétique augmentent avec l'augmentation de la quantité de l'oxyde de fer utilisé. L'induction magnétique se fait en deux étapes, une première étape où nous assistons à une augmentation en continu du taux de séparation magnétique jusqu'à 60min du traitement. Et une deuxième étape, où les variations se ralentissent voire même elles diminuent avec un taux d'abaissement qui varie entre 3 et 6%.

La figure VI.7 est utilisée pour quantifier les taux de séparation magnétique, obtenus après une heure d'induction magnétique avec 2mT,

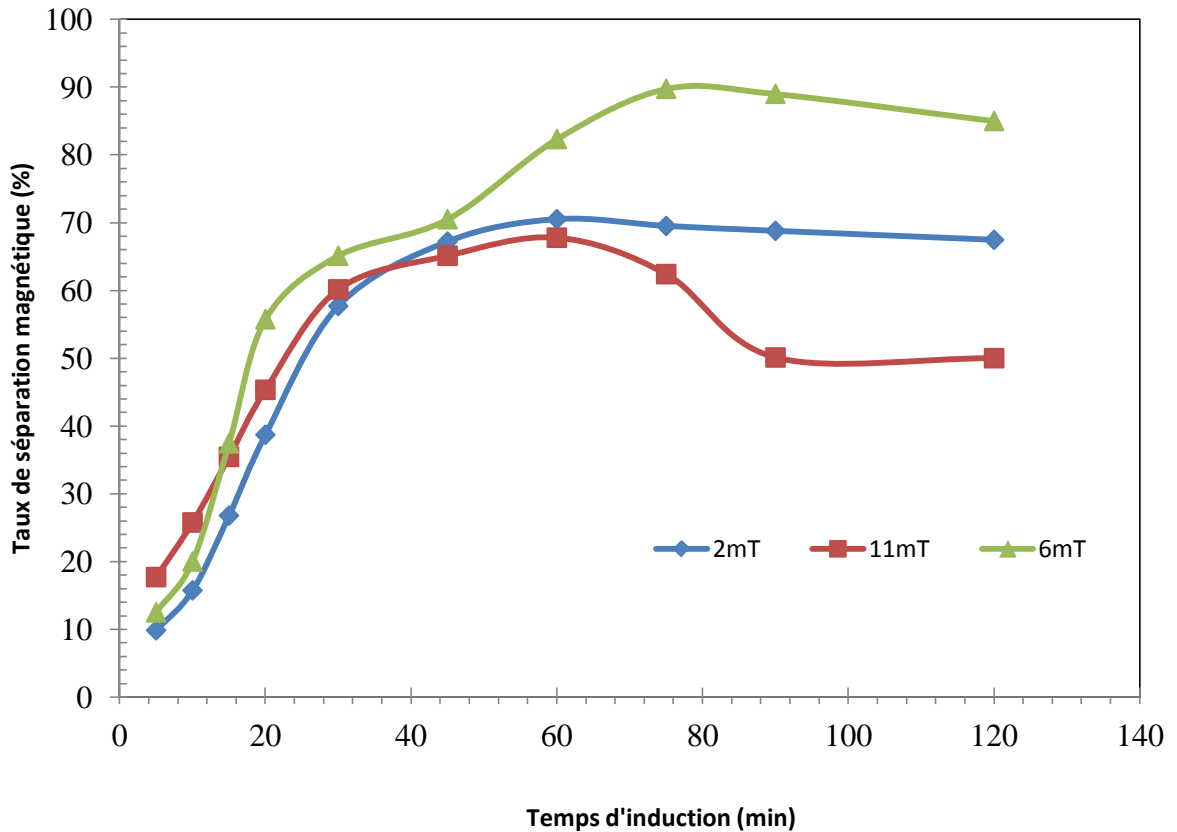


**Figure VI.7 :** Représentation des rendements de séparation magnétique pour les différentes teneurs en oxyde de fer étudiées.  $B=m=0.3g$ ,  $T^{\circ}=800^{\circ}C$ ,  $v=5^{\circ}C/min$ . GO,  $t_{ind}=60min$ , 2mT.

La figure VI.7 présente les taux de séparation magnétique pour les différentes teneurs d'oxyde utilisées. Nous remarquons que la variation du taux de la séparation magnétique est proportionnelle aux variations de la teneur en oxyde. Les taux sont donnés dans l'ordre croissant suivant: 35.7, 46, 60.7 et 70.5%, désignant respectivement les solutions correspondant aux teneurs en oxyde ferreux de 0.12mmol/g, 0.25mmol/g, 0.62mmol/g, et 1.25mmol/g. Cette dernière teneur sera maintenue comme valeur optimale pour effectuer le reste des expériences, car elle permet de donner la valeur maximale de la séparation magnétique.

### VI.2.1.3 Etude de l'intensité de l'induction sur la qualité de la séparation

Afin d'étudier l'influence de l'intensité de l'induction sur la qualité de la séparation magnétique, nous avons suivi les cinétiques d'inductions magnétiques pour trois valeurs différentes d'inductance, à savoir 2mT, 6 et 11mT. A noter que pour l'induction de 11mT elle a été obtenue par l'utilisation de la bobine B.



**Figure VI.8 :** Evolution du taux de la séparation magnétique en fonction du temps d'induction, pour différentes valeurs d'induction. HCl à 12M, R=1.25mmol/g, m=0.3g, T°=800°C, v=5°C/min, GO.

Nous remarquons que pour les faibles valeurs de l'inductance magnétique 2mT, la courbe présente deux étapes distinctes, une phase d'augmentation du taux de séparation magnétique jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre (maximum) équivalente à 70.5%, correspondant à 60min de traitement. Suivie d'une étape de stabilité de ce taux avec une légère diminution estimée de 3% environ après une induction supplémentaire d'une heure.

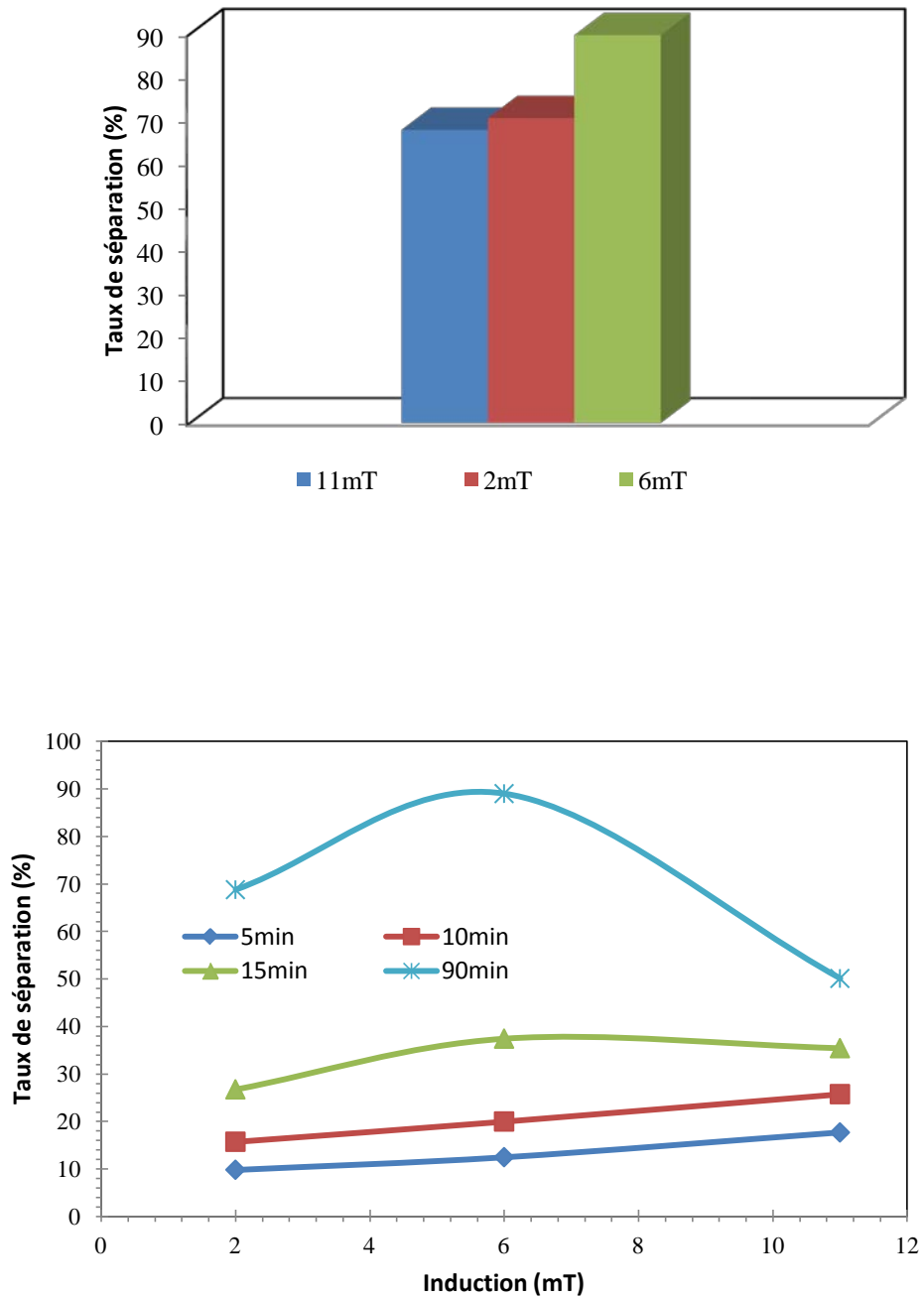
Pour l'induction magnétique de 6mT, le taux de séparation augmente avec l'augmentation de la durée d'induction magnétique, pour atteindre un maximum de 89% après 75min de traitement. Et la diminution après 1h de traitement est estimée de 4%. Tandis que pour B=11mT, l'optimum du taux de séparation magnétique est de 68.77%, atteint après 60min d'induction magnétique, par contre la baisse du taux de séparation après 120minutes d'induction est d'environ 17%.

La figure VI.9 représente l'évolution du taux de récupération du charbon magnétique induit, par séparation magnétique après une heure d'induction.

En faisant varier l'intensité de l'induction, nous remarquons que les taux de séparation magnétique s'améliorent avec le prolongement de la durée de l'induction et l'augmentation de l'inductance magnétique pour les deux premières valeurs (2 et 6mT). Et qu'après 60min, le meilleur taux est obtenu pour 6mT avec plus de 82%, suivi de celui de 2mT, avec 70%, et enfin le taux de 11mT, avec seulement 67%.

Nous remarquons que pour les deux premières valeurs de l'induction, le taux de séparation augmente avec l'intensité de l'induction, mais ceci n'est pas vérifié avec l'inductance de 11mT. Nous pourrions associer ce résultat à une désaimantation des particules déjà aimantées avant d'atteindre les 60min, et ceci à cause de l'intensité de l'induction subie par ces dernières. **Blaha et al., 2008**, définissent une valeur pour le champ coercitif d'un matériau ferromagnétique, qui désigne l'intensité du champ magnétique qu'il est nécessaire d'appliquer, à un matériau ayant initialement atteint son aimantation à saturation, pour annuler l'aimantation du matériau.

La valeur de l'induction choisie comme optimale lors de cette étape est de 6mT qui correspond au taux de récupération magnétique de 82.33% au bout de 60min d'induction magnétique.



**Figure VI.9 :** Représentation des taux de la séparation magnétique. (A) : pour différentes valeurs d'induction à  $t_{\text{ind}}=60\text{min}$ . (B) : en fonction de l'induction magnétique. HCl à 12M, R=1.25mmol/g, m=0.3g,  $T^{\circ}=800^{\circ}\text{C}$ ,  $v=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , GO.

#### **VI.2.1.4 Etude de l'influence de la nature de l'adsorbant sur la qualité de la séparation**

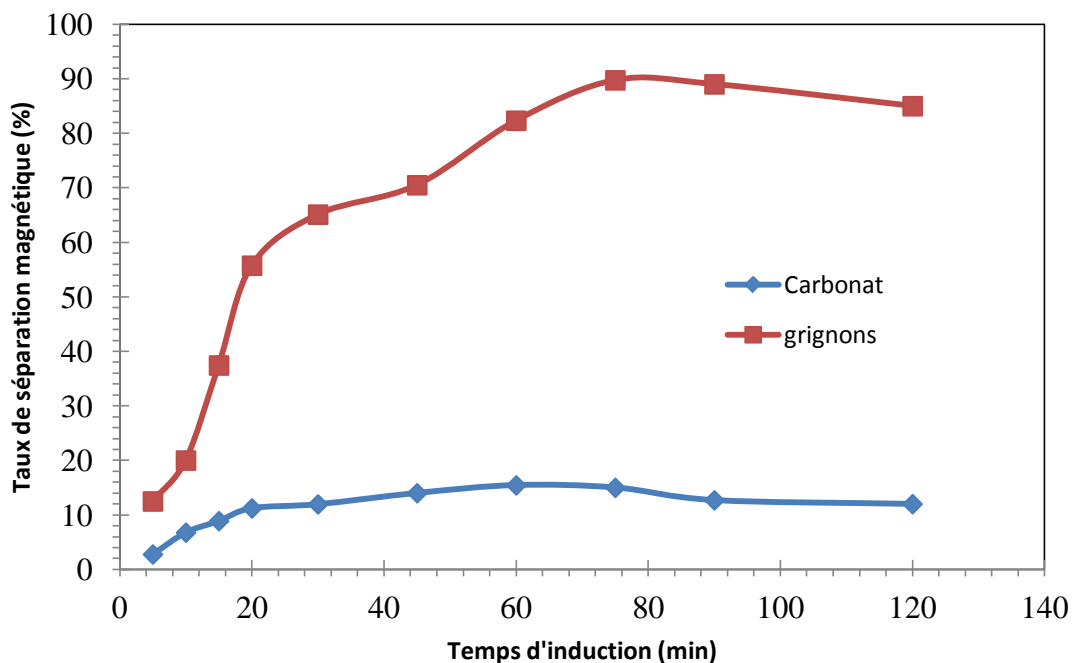
Après avoir démontré que le pH, la durée d'induction, l'inductance magnétique, ainsi que la teneur en oxyde influent sur la quantité de charbon magnétique récupéré après séparation magnétique, nous allons dans cette série d'essais, étudier l'influence de la texture du précurseur carboné à imprégner.

Il est à noter qu'en plus de l'imprégnation des grignons, nous avons imprégné également des carbonats. Les résultats obtenus sont regroupés et représentés dans la figure VI.10.

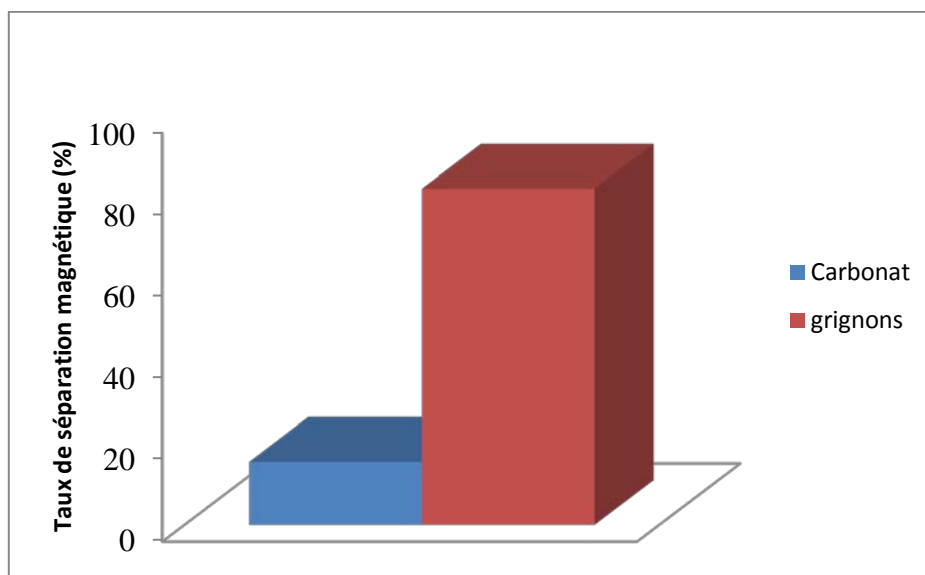
Nous constatons que les deux courbes présentent une allure similaire, avec deux étapes d'évolution du taux de séparation magnétique, mais la valeur du taux de récupération obtenu pour le carbonat est nettement faible, il est de 15.44% à 60min, contre 82.33% pour les grignons.

A partir de ces résultats, nous remarquons que malgré la porosité même rudimentaire, que présente les carbonats (après carbonisation), leur taux de séparation n'est pas intéressant (il est de 15.44% uniquement), et donc nous pouvons déduire que la texture du précurseur n'influence pas sur la qualité de l'imprégnation magnétique avec l'oxyde de fer ferreux.





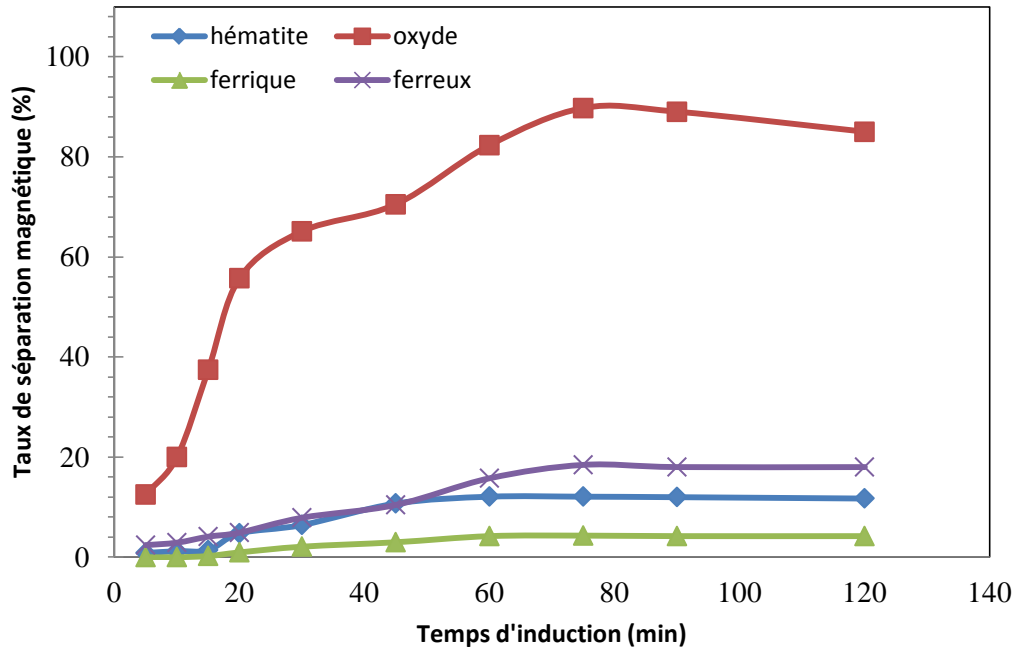
**Figure VI.10 :** Evolution du rendement de la séparation magnétique en fonction du temps d'induction, pour les deux précurseurs carbonés imprégnés.  $R=1.25\text{mmol/g}$ ,  $m=0.3\text{g}$ ,  $T^{\circ}=800^{\circ}\text{C}$ ,  $v=5^{\circ}\text{C/min}$ ,  $B=6\text{mT}$ .



**Figure VI.11:** Représentation des taux de séparation magnétique pour les deux précurseurs carbonés imprégnés.  $B=6\text{mT}$ ,  $R=1.25\text{mmol/g}$ ,  $m=0.3\text{g}$ ,  $T^{\circ}=800^{\circ}\text{C}$ ,  $v=5^{\circ}\text{C/min}$ ,  $t_{\text{ind}}=60\text{min}$ .

### VI.2.1.5 Etude de l'influence de la nature du traceur magnétique sur la qualité de la séparation

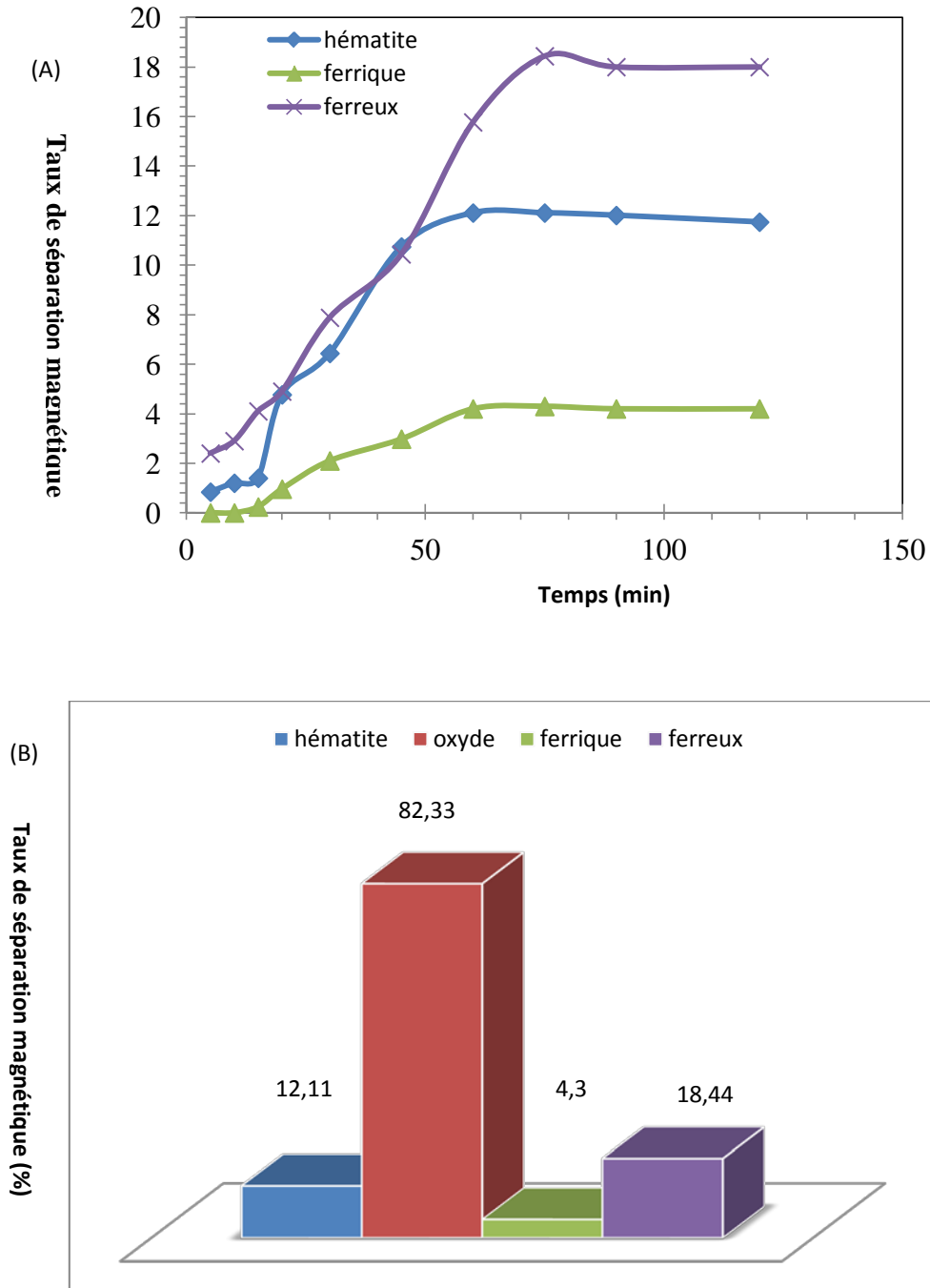
Pour cela, nous avons imprégné les grignons d'olive avec d'autres types de traceurs magnétiques généralement utilisés dans le domaine de la magnétisation, il s'agit du chlorure de fer ferreux, du chlorure de fer ferrique et de l'hématite.



**Figure VI.12 :** Evolution du rendement de séparation magnétique en fonction du temps d'induction, pour différents traceurs magnétiques utilisés.  $R=1.25\text{mmol/g}$ ,  $m=0.3\text{g}$ ,  $T^{\circ}=800^{\circ}\text{C}$ ,  $v=5^{\circ}\text{C/min}$ , GO.

La présentation graphique de la variation du taux de séparation magnétique en fonction de la durée de l'induction pour les différents traceurs magnétiques utilisés, montre que les taux de séparation magnétique augmentent avec les durées croissantes du traitement jusqu'à environ une heure, et qu'à partir d'une heure d'induction, on constate l'apparition des plateaux correspondant à des temps d'équilibre pour les quels les taux atteignent des maximas, et ceci quelle que soit la nature du traceur utilisé.

La figure VI.13 montre que les taux de récupération obtenus des autres traceurs magnétiques (hors l'oxyde de fer ferreux) ne dépassent pas les 19%, pour le chlorure ferreux ; de 12% pour l'hématite et le taux le plus faible est enregistré pour le chlorure ferrique avec seulement 4.3%.



**Figure VI.13 :** Représentation du taux de séparation magnétique.

(A) : en fonction du temps d'induction.

(B) : pour différents traceurs magnétiques utilisés.

Pour  $t_{ind}=1h$ ,  $R=1.25mmol/g$ ,  $m=0.3g$ ,  $T^{\circ}=800^{\circ}C$ ,  $v=5^{\circ}C/min$ , GO.

## VI.2.2 Etude de l'influence de l'acidité sur l'imprégnation

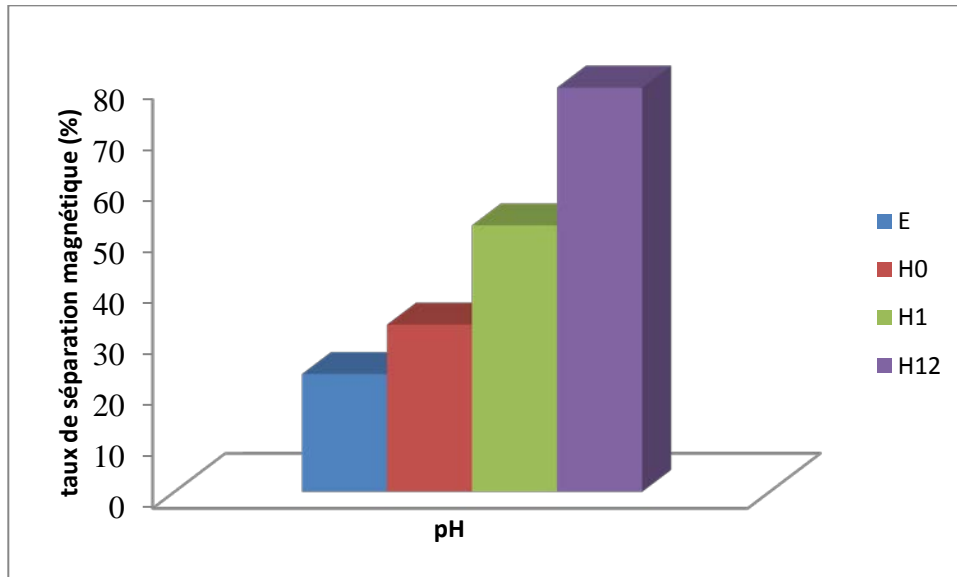
### VI.2.2.1 Etude de l'influence du pH sur la qualité de séparation

Nous avons suivi les mêmes étapes précédentes. Cette fois ci, les solutions d'imprégnation ont été préparés avec des solutions de HCl seulement, sans aucun ajout de base. Les différentes concentrations de HCl utilisées sont de (0.1M, 1M et 12M) et de l'eau déminéralisée. Nous avons utilisé le même aimant. Et les mêmes conditions opératoires à savoir :

- Rapport traceur magnétique/grignons : 0.25mmol/g.
- Traceur magnétique : l'oxyde de fer.
- Conditions de calcination : 500°C, pendant 10min.
- Conditions d'activation : 800°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min.
- Durée de l'imprégnation magnétique : pendant 24h.
- La solution de l'oxyde de fer ferreux dissout dans de l'HCl à 12M, est notée H12, et elle a un pH égal à 0.8.
- La solution de l'oxyde de fer ferreux dissout dans de l'HCl à 1M, est notée H1, et elle a un pH égal à 2.8.
- La solution de l'oxyde de fer ferreux dissout dans de l'HCl à 0.1M, est notée H0, et elle a un pH égal à 4.2.
- Et la solution de l'oxyde de fer ferreux dissout dans de l'eau distillée, est notée E, et elle a un pH égal 7.2.

Nous tenons à signaler que lors de cette partie de notre travail (sans ajout de base), nous avons pu récupérer le charbon actif magnétique par l'application de l'aimant de séparation, directement sur les échantillons de grignons aimantés et ceci sans avoir recours à l'induction magnétique (sans utilisation de bobines).

La figure suivante (VI.14) présente les résultats obtenus pour les variations du rendement de la séparation magnétique pour les différentes concentrations en acide utilisées:



**Figure VI.14 :** Représentation du rendement de séparation magnétique pour les différents pH utilisés.  $R=0.25\text{mmol/g}$ ,  $T^{\circ}=800^{\circ}\text{C}$ ,  $v=5^{\circ}\text{C/min}$ . GO,  $t_{\text{im}}=24\text{h}$ . Avec  $t_{\text{im}}$ : temps d'imprégnation.

En examinant les résultats obtenus pour l'évolution du taux de séparation magnétique en fonction des différents pH utilisés, nous remarquons que la qualité de la séparation s'améliore avec la baisse du pH, dans l'ordre suivant :  $79.1 > 67.11 > 58.13 > 42.75\%$ , représentant respectivement les solutions de HCl 12M, HCl 1M, HCl 0.1M et enfin la solution témoin d'eau déminéralisée.

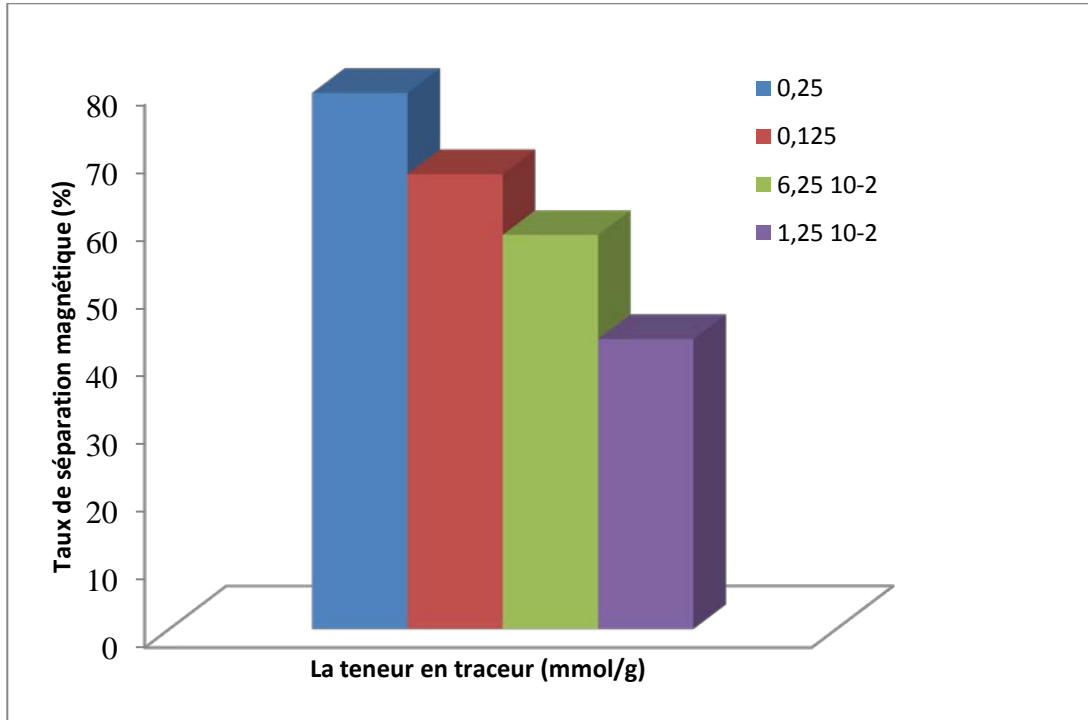
La valeur la plus élevée du taux de la séparation magnétique (79%) est obtenu pour la solution de HCl à 12M, ceci peut être expliqué par l'action du HCl pur, qui joue un rôle d'activateur chimique et donc il attaque la matière carbonée en provoquant des pores. D'autres parts, à des pH d'HCl  $< 1$ , nous obtiendrons une bonne dissolution de l'oxyde de fer. Et donc nous pouvons déduire que la présence des pores et la réduction de la taille des particules magnétiques favoriseraient l'accessibilité et le greffage des particules de l'oxyde sur les grignons d'olive, ce qui va améliorer la masse à récupérer par la séparation magnétique.

Nous remarquons d'une manière générale, que l'utilisation de l'HCl améliore nettement les valeurs obtenues pour le taux de séparation magnétique l'HCl, ce dernier joue un rôle dans le maintien l'oxydation du fer en empêchant l'établissement de l'équilibre ferreux, c'est-à-dire que nous avons une dominance du fer trivalent devant les ions bivalents.

A partir de ces résultats, nous avons choisi le HCl à 12M, comme solution adéquate utilisée comme solvant pour l'oxyde de fer, à utiliser dans le reste de nos expériences.

### VI.2.2.2 Etude de l'influence de la teneur en traceur sur la qualité de séparation

Pour cela, nous avons fait varier la teneur en oxyde de fer ferreux entre  $1.25 \cdot 10^{-2}$  mmol/g, et 0.25mmol/g, les résultats sont représentés dans la figure suivante (VI.15):



**Figure VI.15 :** Evolution du rendement de séparation magnétique pour les différentes teneurs en oxyde de fer utilisées. HCl à 12M,  $T^{\circ}=800^{\circ}\text{C}$ ,  $v=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , GO,  $t_{\text{im}}=24\text{h}$ .

A partir des résultats présentés dans la figure VI.15, nous remarquons que les taux de séparation augmentent avec l'augmentation de la quantité de l'oxyde de fer utilisé. Allant de 42.75% pour une teneur de  $1.25 \cdot 10^{-2}$  mmol/g, jusqu'à un maximum obtenu pour une teneur de 0.25mmol/g avec un taux de séparation de 79.1%. D'où nous décidons de maintenir cette dernière teneur en oxyde de fer, à savoir 0.25mmol/g pour la réalisation du reste de nos expériences.

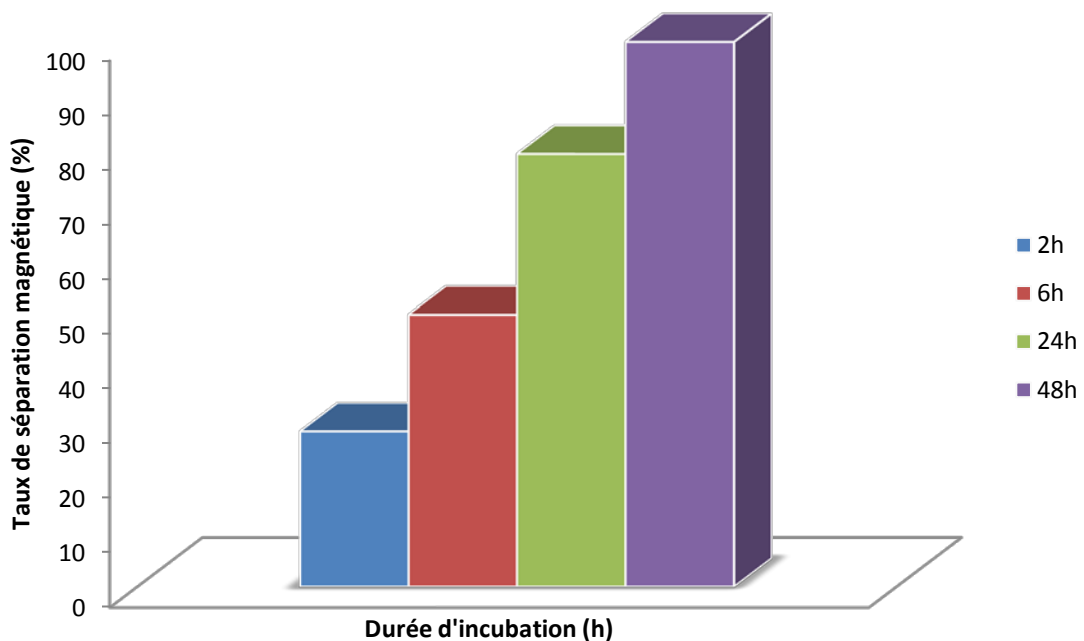
Ceci vient confirmer l'hypothèse émise précédemment et donc l'amélioration du taux de séparation magnétique est liée à l'accessibilité et au greffage des particules magnétiques sur les particules du grignon d'olive. Et ceci soit

- en augmentant la surface de contact entre le traceur magnétique/Grignons d'olive.
- Soit en augmentant la quantité des particules magnétiques mises en contact avec les Grignons d'olive à imprégner.

### VI.2.2.3 Etude de l'influence de la durée de l'imprégnation sur la qualité de séparation

Afin d'étudier si la durée de l'imprégnation influe sur la qualité de séparation, nous avons étudié son influence en choisissant différentes durées d'imprégnation magnétique allant de 2h à 48h. Les résultats présentés dans la figure VI.16 montrent que le taux de séparation augmente proportionnellement avec l'augmentation de la durée de l'imprégnation magnétique.

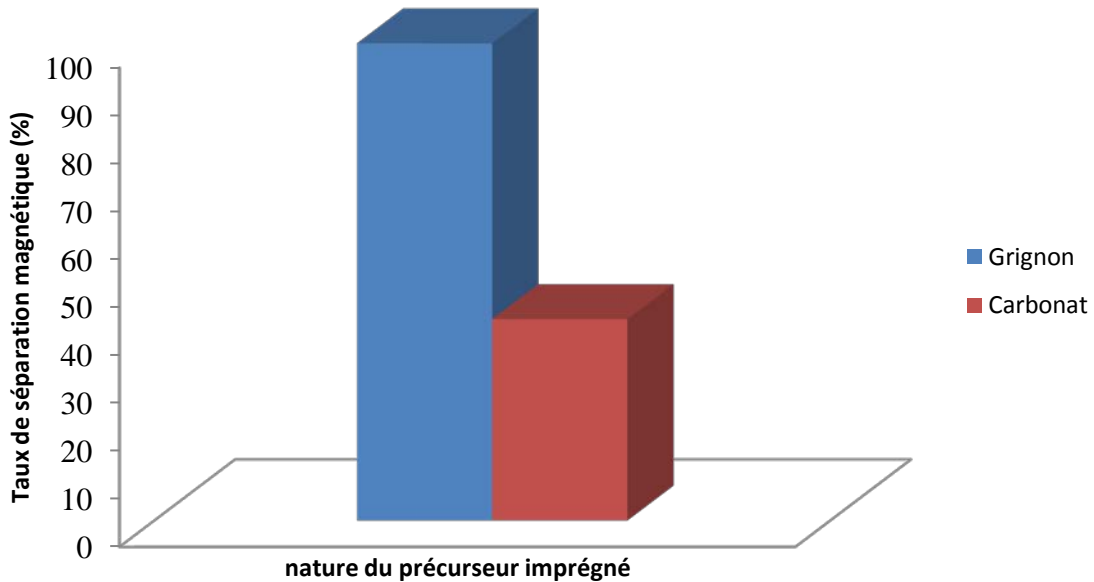
Cette augmentation de la durée d'imprégnation nous a permis d'améliorer la séparation magnétique à un taux de plus de 99% pour une durée de 48heures. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une longue durée d'imprégnation permet aux particules du traceur magnétique de se fixer d'avantage sur les grignons d'olive. Ce qui améliore la quantité des grignons greffés par les particules magnétiques.



**Figure VI.16 :** Evolution du taux de la séparation magnétique en fonction de la durée de d'imprégnation. HCl à 12M, R=0.25mmol/g, T°=800°C, v=5°C/min. GO.

#### VI.2.2.4 Etude de l'influence de la nature de l'adsorbant sur la qualité de la séparation.

Pour étudier l'influence de la nature du précurseur carboné à imprégner avec le traceur magnétique, nous avons réalisé des expériences d'imprégnations des carbonats, et les résultats obtenus sont résumés dans la figure VI.17 :



**Figure VI.17 :** Evolution du rendement de séparation magnétique pour les deux précurseurs carbonés imprégnés. HCl à 12M, R=0.25mmol/g, T°=800°C, v=5°C/min, t<sub>im</sub>=48h.

L'analyse de la figure montre une nette différence entre les taux obtenus pour les deux précurseurs, une baisse de plus de 55% est enregistrée lors du traitement du carbonat. Et donc l'imprégnation n'est pas exploitable en matière d'amélioration du rendement de la séparation magnétique.

Nous avons vu précédemment que la présence des pores permet d'améliorer le taux de la séparation magnétique en augmentant la surface de contact entre grognons et oxyde ferreux. D'autre part, nous savons que les carbonats présentent une certaine porosité, et donc la baisse du taux de séparation magnétique (36% environ) ne peut pas être liée à la porosité du précurseur carboné. Cette dernière, pourrait être liée plus tôt au traitement thermique.

Pour vérifier cela, nous avons essayé d'évaluer l'apport de chaque traitement thermique sur le taux de séparation magnétique à part, et pour cela juste après la calcination des Grignons d'olive imprégnés, nous avons effectué la séparation magnétique et le taux enregistré est de 36%. Tandis ce que le taux de séparation magnétique qui est dû à l'étape de l'activation est de



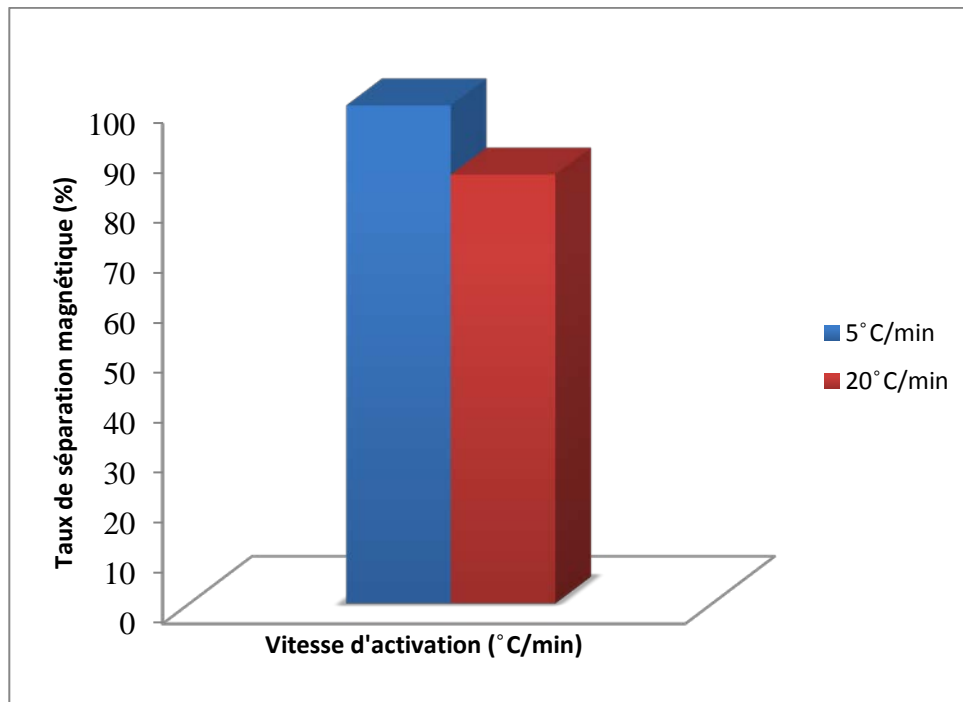
63% environ. A partir de ces résultats, nous pouvons déduire que l'élimination de l'étape de la calcination lors du traitement des carbonats est responsable de la diminution du taux de la séparation magnétique enregistré.

A l'échelle microscopique, l'influence du traitement thermique peut provoquer une transition entre les isomères de l'oxyde de fer, surtout le passage au FeO et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui sont ferromagnétiques à des températures allant jusqu'à 880°C (Yang et al., 2010).

#### VI.2.2.5 Etude de l'influence de la vitesse d'activation sur la qualité de la séparation magnétique

Les deux biosorbants magnétiques élaborés lors de cette étape sont obtenus après une imprégnation des grignons d'olive dans des solutions d'oxyde de fer à un rapport de 0.25mmol/g, dissout dans de l'HCl à 12M. La durée de l'imprégnation magnétique est de 48h.

Nous avons fait varier uniquement les vitesses d'activation, prises à 5 et 20°C/min, afin de vérifier si la durée d'activation influe sur la séparation magnétique. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure suivante (VI.18):



**Figure VI.18 :** Evolution du rendement de séparation magnétique en fonction de la vitesse d'activation. HCl à 12M, R=0.25mmol/g, T°=800°C. GO, t<sub>im</sub>=48h.

La figure VI.18 décrit les variations du rendement de séparation pour les charbons activés à deux vitesses de chauffe différentes, dans les conditions optimales déduites des expériences précédentes. Nous remarquons que le taux de séparation est inversement proportionnel à la vitesse de chauffe et que la diminution est estimée de 15%. C'est-à-dire que pour la vitesse de 20°C/min qui correspond à 100min de traitement thermique le taux de séparation est de 85% contre un taux de 99% enregistré pour la vitesse de 5°C/min où le traitement thermique a duré 220min.

A partir de là, nous pouvons déduire que réellement l'augmentation de la durée du traitement thermique dans l'intervalle de température étudiées, favorise l'amélioration du taux de la séparation magnétique.

**Tableau VI.4 :** Etude comparative entre les résultats obtenus lors de l'imprégnation magnétique en présence et en absence de la base.

<b>Sans CaCO<sub>3</sub></b>	<b>En présence de CaCO<sub>3</sub></b>
Grignons d'olive	Grignons d'olive
V= 5°C/min    T°=800°C	V= 5°C/min    T°=800°C
R=0.25mmol/g	R=0.25mmol/g
Imprégnation= 24h	Imprégnation= 24h
<b>Sans Induction magnétique</b>	<b>Avec induction magnétique</b>
Taux de séparation= <b>79.1%</b>	Taux de séparation= <b>46%</b>

En comparant les résultats obtenus pour le taux de séparation magnétique obtenu en présence et en absence du carbonate de calcium, pour les expériences réalisées dans les mêmes conditions opératoires, nous remarquons une diminution du taux de la séparation estimée d'environ de 33% avec l'utilisation de la base, ceci peut être lié à une compétition de formation de CaCl<sub>2</sub> au détriment des chlorures de fer ferreux et/ou ferrique.

A partir de ces résultats, nous pouvons déduire que non seulement la transition entre les isomères de l'oxyde de fer qui sont mis en jeu lors de l'amélioration des taux de la séparation magnétique. Mais également la formation du FeCl<sub>2</sub> et FeCl<sub>3</sub> est indispensable pour l'amélioration du taux de séparation magnétique.

### VI.2.3 Application de la séparation magnétique après test d'adsorption sur un charbon actif magnétique de valorisation

Lors de cette étape, nous avons réalisé un test de la séparation magnétique du charbon actif magnétique issu de l'imprégnation magnétique des grignons d'olive avec de l'oxyde de fer ferreux dissout dans une solution de HCl à 12M est maintenue pendant 48h, le rapport de ce traceur magnétique est de  $R=0.25\text{mmol/g}$  de grignons d'olive imprégnés. La calcination est réalisée à  $500^{\circ}\text{C}$ , pendant 10 minutes et la température de l'activation est de  $T^{\circ}=800^{\circ}\text{C}$ , avec une vitesse de chauffe de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

La molécule utilisée pour l'adsorption est le bleu de méthylène, utilisé à concentration initiale  $C_0=5\text{mg/l}$ , et laissé agir pendant 24h. Après adsorption, le charbon actif magnétique comme le montre la figure V.19, est récupéré par séparation magnétique en utilisant un aimant de 30mT. Le taux de la séparation magnétique obtenu lors de cette récupération (après test d'adsorption), est supérieur à 99%. Et donc nous pouvons dire que l'adsorption de polluant n'affecte pas les propriétés magnétiques des charbons actifs magnétiques élaborés lors de notre travail.



**Figure V.19** : Photos montrant la séparation magnétique du charbon actif magnétisé élaboré à partir de la valorisation des grignons d'olive. Après adsorption du BM à une concentration initiale de 5mg/l.

*Remarque : Pour les deux types de CA (induits et non), nous avons essayé de vérifier l'influence du temps de stockage sur l'aimantation, cette dernière persiste pendant au moins 60 jours de la préparation ou l'induction du charbon actif, mais à partir de 6mois de stockage, nous enregistrons des baisse du taux de séparation d'environ 20%.*

### VI.2.4 Caractérisation des charbons actifs magnétiques obtenus

Les caractéristiques physico-chimiques obtenues selon les différents protocoles décrits dans le chapitre V, sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau VI.5 :** Caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs obtenus. Dr : densité réelle ; Da : densité apparente ; VTP : volume des pores.

	<b>Dr</b> (g/cm <sup>3</sup> )	<b>Da</b> (g/cm <sup>3</sup> )	<b>porosité</b>	<b>VPT (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>pH</b>	<b>Conductivité</b> ( $\mu$ S)
<b>CAM 20</b>	596.97	356.99	0.402	0.804	7.59	15
<b>CAM à 5</b>	649.35	421.42	0.351	0.702	8.73	19.5
<b>CA 20</b>	668.208	389.6	0.417	0.833	7.28	-
<b>CA 5</b>	694.76	441.3	0.365	0.730	7.89	-

Les résultats du tableau VI.5 montrent que l'imprégnation magnétique provoque une baisse des valeurs de densités apparente et réelle, mais également de la porosité, pour vérifier si cette baisse influe sur les qualités d'adsorption des charbons actifs magnétiques élaborés, nous avons réalisé quelques tests d'adsorption d'une molécule modèle, à savoir le bleu de méthylène.

### VI.3 LA DETERMINATION DES CAPACITES D'ADSORPTION DES CHARBONS ACTIFS DE VALORISATION MAGNETIQUES ET CLASSIQUES VIS-A-VIS DU BLEU DE METHYLENE

Les expériences précédentes de caractérisations ayant montré que nos charbons actifs avaient une structure et des propriétés physico-chimiques comparables à celles d'autres charbons de valorisation (Baçaoui *et al.*, 1998 ; Kebir., 2009) et du fait, nous n'avons pas jugé utile de comparer les performances de notre charbon magnétique à celles d'un charbon de commerce ou autre, mais plus tôt de les comparer à celles du charbon actif de valorisation non magnétique, synthétisé dans les mêmes conditions que le charbon magnétique. Et ceci afin d'étudier l'influence de l'imprégnation magnétique sur les capacités d'adsorption du charbon actif magnétique.

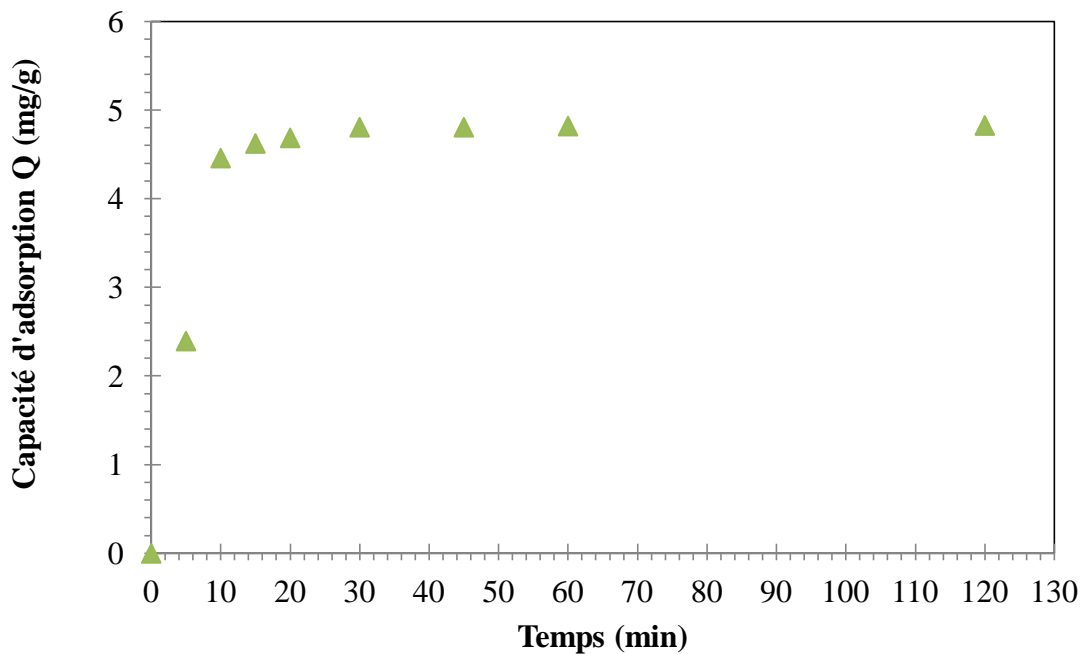
Pour cela, les performances de nos charbons ont été testé vis-à-vis du BM, un polluant qu'on trouve habituellement dans les eaux résiduaires de l'industrie textile, pour lequel, nous

avons réalisé des essais d'adsorption en batch, selon les protocoles cités dans les paragraphes V.2.1.5 et V.2.1.6.

### VI.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption des différents charbons actifs élaborés

#### VI.3.1.1 la cinétique d'adsorption du charbon actif magnétique CM 5

Dans cette partie, nous avons suivi la cinétique d'adsorption du charbon actif magnétique activé à 800°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, désigné CM 5. La concentration initiale en polluant est de 5 mg/l. Et courbe de la cinétique d'adsorption est présentée dans la figure VI.20 :



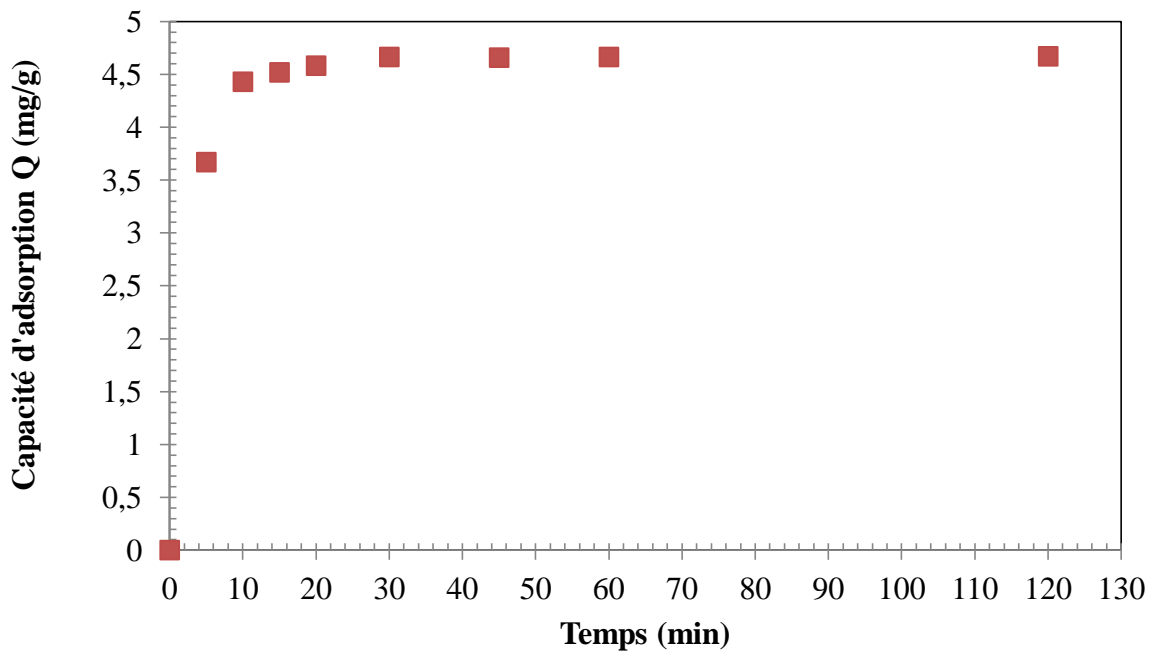
**Figure VI.20** : Evolution de la capacité d'adsorption Q du BM sur CM 5 en fonction du temps de contact. :  $[BM]_0=5\text{mg/l}$  ;  $T^\circ=25^\circ\text{C}$  ;  $m_{\text{CM}5} = 20\text{mg}$ .

Il apparaît que l'adsorption est rapide lors des cinq premières minutes (élimination de 50% environ de la quantité initiale en polluant), ceci peut s'expliquer par le fait qu'au cours de cette période le phénomène est contrôlé par un transfert de la matière de la phase liquide à la phase solide. Nous remarquons, qu'après 20 min d'essai, la cinétique se trouve ralentie par la suite de l'intervention d'un second mécanisme de diffusion jusqu'à un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre qui est de 45 min.

### VI.3.1.2 Etude de l'influence de la durée d'activation sur les capacités d'adsorption des charbons actifs magnétiques

Lors de cette étape, nous avons essayé de déterminer l'influence de la durée d'activation sur les capacités d'adsorption du charbon obtenu, pour cela et en plus de la cinétique du CM 5, nous avons suivi celle du charbon actif magnétique activé toujours à 800°C, mais avec une vitesse de 20°C/min (le CM 20).

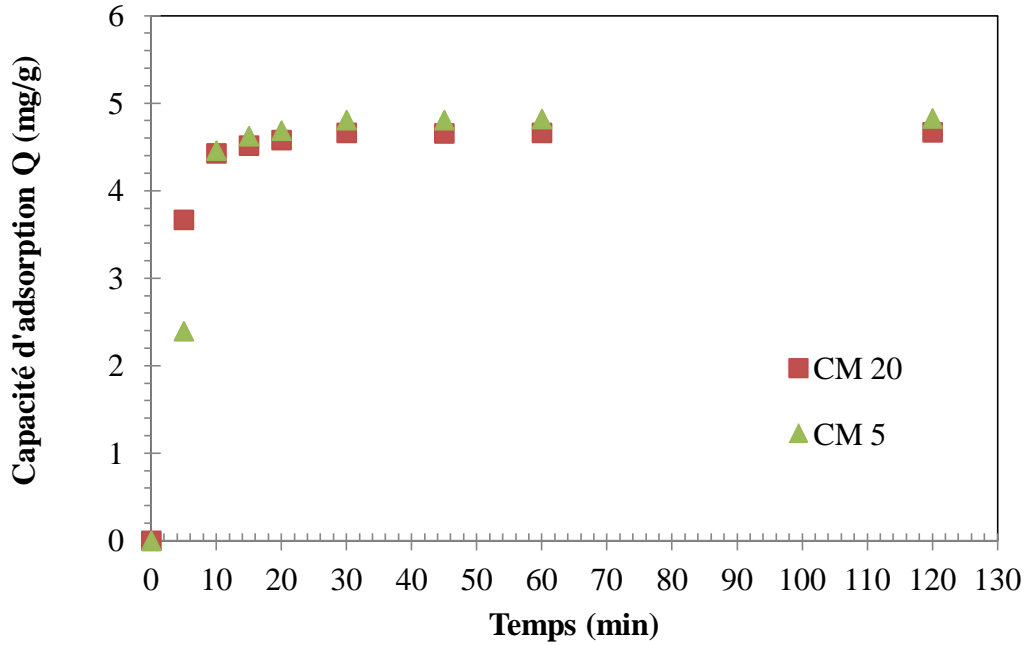
Les résultats sont représentés dans la figure suivante :



**Figure VI.21 :** Evolution de la capacité d'adsorption Q du BM sur le CM 20 en fonction du temps de contact:  $[BM]_0=5\text{mg/l}$  ;  $T^\circ=25^\circ\text{C}$  ;  $m_{\text{CM } 20} = 20\text{mg}$ .

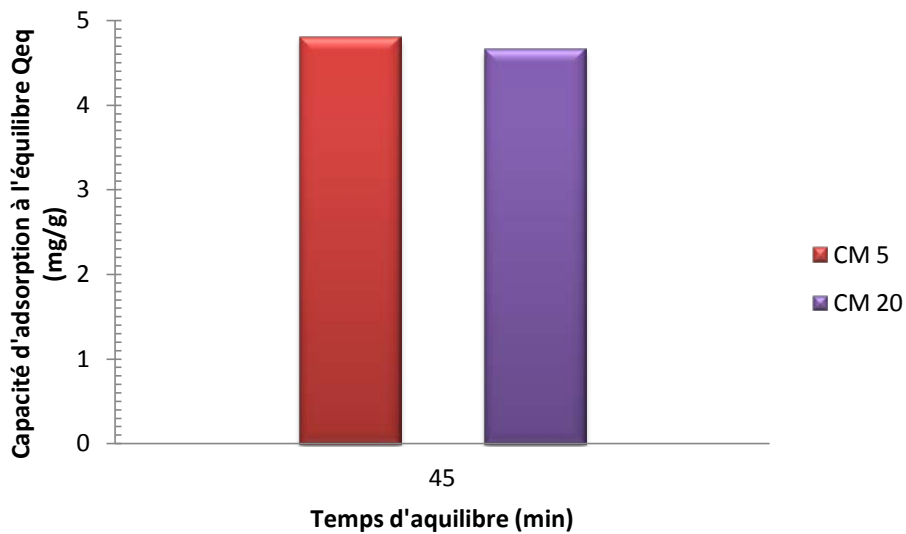
La cinétique d'adsorption du BM sur le CM 20 présente la même allure que celle du CM5. Une phase rapide avec une élimination de plus de 70% de la quantité initiale en polluant au bout des cinq premières minutes. Une diminution de la vitesse d'élimination à partir de la 20<sup>ème</sup> minute jusqu'à atteindre l'équilibre à la 45 min avec une élimination de 93% de la charge initiale.

La figure VI.22, présente simultanément les cinétiques des charbons magnétiques obtenus pour les deux vitesses de chauffe étudiées.



**Figure VI.22 :** Evolution de la capacité d'adsorption  $Q$  du BM sur les charbons actifs magnétiques en fonction du temps de contact:  $[BM]_0=5\text{mg/l}$  ;  $T^\circ=25^\circ\text{C}$  ;  $m_{\text{CM}} = 20\text{mg}$ .

Pour quantifier l'influence de la vitesse d'activation sur les capacités d'adsorption, nous avons présenté dans la figure suivante les capacités d'adsorption à l'équilibre des deux charbons magnétiques.



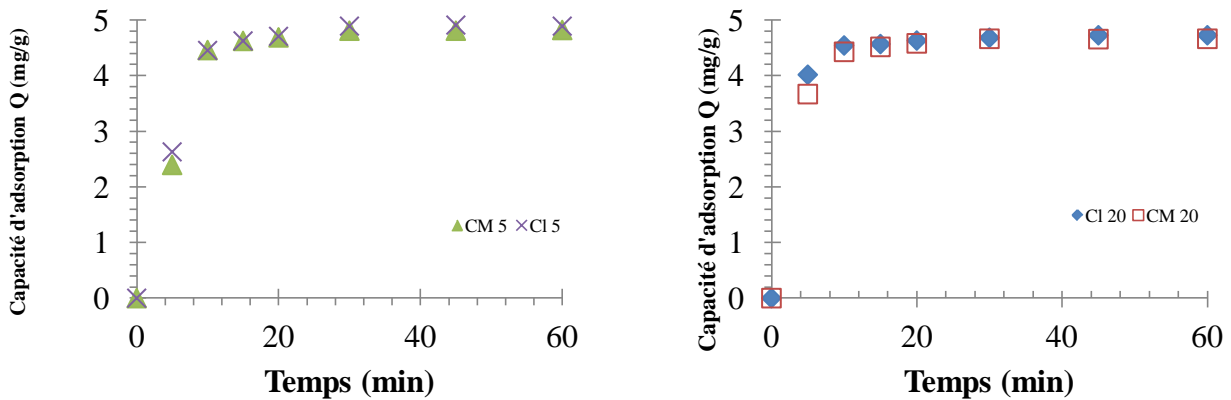
**Figure VI.23 :** Les capacités d'adsorption à l'équilibre pour les deux charbons actifs magnétiques :  $[BM]_0=5\text{mg/l}$  ;  $T^\circ=25^\circ\text{C}$  ;  $m_{\text{CM}} = 20\text{mg}$ .

Nous remarquons que la capacité d'adsorption du CM 5 est légèrement supérieure à celle du CM 20. La différence est évaluée de 3% en taux d'élimination. Ceci peut être dû probablement à un développement de pores plus prononcé pour le CM 5 qui est du à la durée d'activation qui est de 160min supérieure à celle fixée pour le CM 20 (40min).

### VI.3.1.3 Etude de l'effet de l'imprégnation sur la capacité d'adsorption des charbons obtenus

Les deux principales exigences de l'imprégnation est que l'agent magnétisant doit se fixé fortement au précurseur carboné, que l'imprégnation soit permanente, et qu'elle ne diminue pas ou peu les propriétés d'adsorption du charbon. Lors de cette étape, nous avons essayé d'étudier cette influence, pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du BM sur les charbons classiques désignés par Cl 5 et Cl 20.

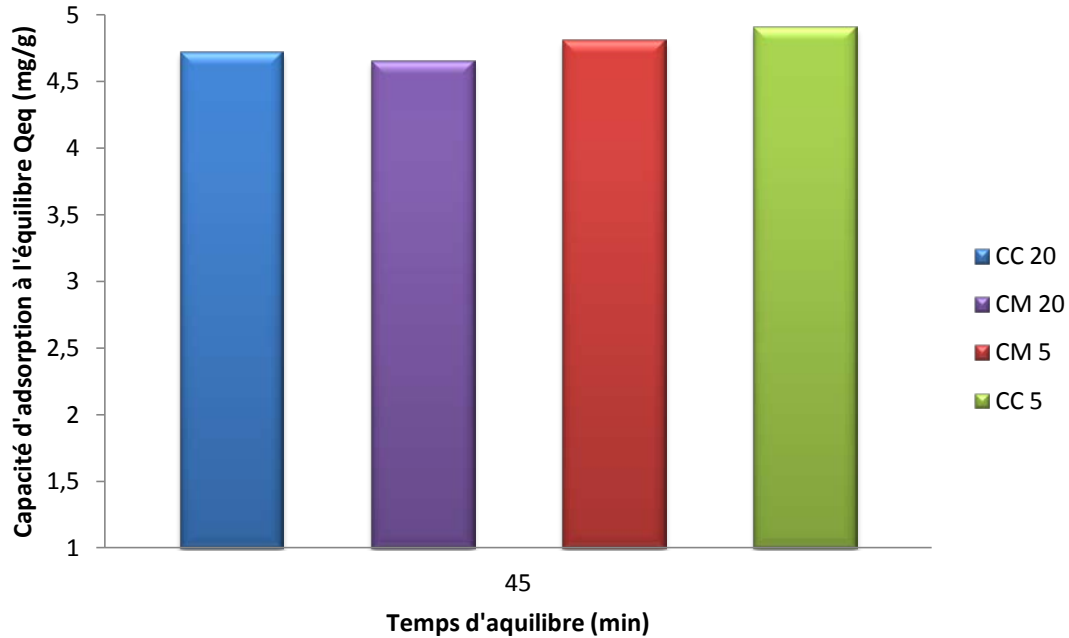
Les résultats sont regroupés dans la figure VI.24 :



**Figures VI.24 :** Evolution de la cinétique d'adsorption du BM sur les CA. (A) : Le CM et Cl 5. (B) : le CM et Cl 20.  $[BM]_0=5\text{mg/l}$  ;  $T^\circ=25^\circ\text{C}$  ;  $m_{\text{CM}} = 20\text{mg}$ .

Nous remarquons que les courbes de cinétique d'adsorption des charbons actifs classiques, pour les deux vitesses de chauffe se superposent avec celles des charbons magnétiques élaborés dans les mêmes conditions opératoires. Donc, nous pouvons déduire que l'imprégnation provoque une légère diminution des capacités d'adsorption, et ceci en indépendance de la durée d'activation. Afin de mieux quantifier, ces variations, nous présentons dans la figure suivante, les capacités d'adsorption à l'équilibre pour les quatre charbons.





**Figure VI.25 :** Les capacités d'adsorption à l'équilibre pour les différents CA élaborés.  $[BM]_0=5\text{mg/l}$  ;  $T^\circ=25^\circ\text{C}$  ;  $m_{\text{CM}} = 20\text{mg}$ ,  $t=45\text{min}$ .

Des résultats obtenus, nous constatons que l'imprégnation a peu d'effet sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons magnétiques. Cette diminution est d'environ 2% exprimée en taux d'élimination.

### VI.3.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour modéliser la cinétique d'adsorption du BM, nous avons choisi le Charbon Actif Magnétique le CM 5, car il présente les propriétés magnétiques et adsorptives les plus performantes. Pour la modélisation, nous avons utilisé trois modèles différents issus de la littérature et cités précédemment dans le chapitre II, (II.8.2). Les différentes équations, et figures obtenues sont résumées dans les points suivants :

#### VI.3.2.1 Modèle du pseudo premier ordre

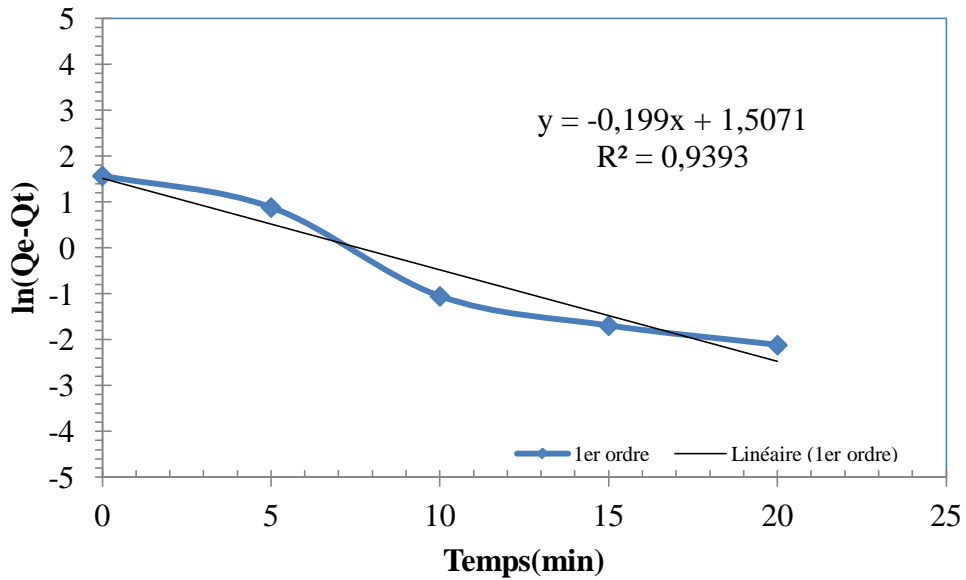
Notre approche est d'appliquer un modèle simple de pseudo premier ordre à la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène de notre charbon actif magnétique choisi pour effectuer le test d'adsorption, à savoir le (CAM, activé avec une vitesse de chauffe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

L'équation de ce modèle est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dQ(t)}{dt} = k_1 \cdot (Q_{eq} - Q(t)) \quad \text{VI.1}$$

Le tracé de la courbe représentant  $\ln(Q_{eq} - Q(t))$  en fonction du temps, selon l'équation de la linéarisation VI.2, est représenté dans la figure VI.26.

$$\ln(Q_{eq} - Q(t)) = \ln((Q_{eq} - Q_0)) - k_1 t \quad \text{VI.2}$$



**Figure VI.26** : Représentation graphique de la cinétique selon le Modèle premier ordre.

### VI.3.2.2 Modèle du pseudo second ordre

L'équation décrivant la cinétique comme celle d'un second ordre est la suivante (VI.3):

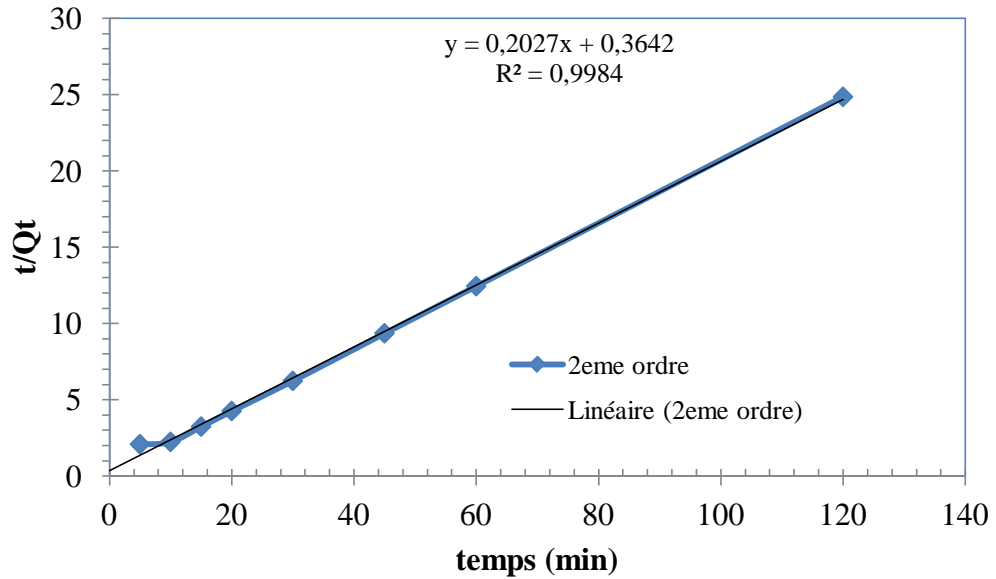
$$\frac{dQ(t)}{dt} = k_2 \cdot (Q_{eq} - Q(t))^2 \quad \text{VI.3}$$

La linéarisation de l'équation VI.3, donne :

$$\frac{t}{Q(t)} = \frac{1}{k_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad \text{VI.4}$$

L'application du modèle du second ordre à la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif magnétique (CAM ; 5) a permis l'obtention de la simulation

présentée sur la figure suivante, qui présente le tracé de la courbe représentant  $\frac{t}{Q(t)}$  en fonction du temps (figure VI.27) :



**Figure VI.27** : Représentation graphique de la cinétique selon le Modèle second ordre.

Cette courbe montre que le modèle du pseudo second ordre simule parfaitement la cinétique de l'adsorption du BM par le charbon actif magnétique (CAM, 5), avec un coefficient de corrélation supérieur à 99%. Dans le tableau suivant nous avons reporté les valeurs des paramètres des deux modèles appliqués dans le cas de la cinétique d'adsorption étudiée :

**Tableau VI.6** : Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour le bleu de méthylène.

Réaction du 1 <sup>er</sup> ordre			Réaction du second ordre		
Q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
-0.486	0.199	0.939	4.933	0.1187	0.998

En se basant sur les coefficients de régressions obtenus, il s'était avéré que le processus suivait une cinétique de pseudo-second ordre. Le coefficient de régression ainsi obtenu était supérieur à 0.998 contre 0.939 pour celui du premier ordre. La valeur de la quantité du polluant adsorbé à l'équilibre ainsi déterminée par le modèle choisi était très proche de celle déterminée

expérimentalement (4.93 et contre 4.81 mg/g), confirmant ainsi l'aptitude du modèle de pseudo-second ordre à décrire les données cinétiques de notre adsorption.

#### VI.3.1.4.2 Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particule est proposé par Weber et Morris, est représenté par l'équation suivante:

$$Q(t) = k_d t^{1/2} \quad \text{VI.5}$$

Le coefficient de diffusion D est déduit de la formule suivante:

$$t_{1/2} = \frac{0.03 r_0^2}{D} \quad \text{VI.6}$$

Où  $t_{1/2}$ : le temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en second

$r_0$ : le diamètre des grains de l'adsorbant en cm

$D$ : le coefficient de diffusion intra-particule ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ).

L'application de l'équation VI.5, aux données expérimentales de la cinétique du BM sur le (CAM, 5), en traçant  $Qt$  en fonction de  $t^{0.5}$  suggère l'applicabilité du modèle de diffusion intra particulaire, gouvernant la cinétique d'adsorption.

La courbe présentée ci-dessous présente des multi-linéarités insinuant l'existence de trois étapes, indiquant que la diffusion du BM vers la surface de notre CAM s'effectue en trois étapes. Ainsi, afin de calculer les constantes des vitesses de diffusion de chaque étape, il suffit donc d'appliquer la régression linéaire sur chaque tranche. (Résultats et figures présentés en Annexe -5-),

Le coefficient de diffusion a été aussi calculé pour chaque élément en utilisant l'équation VI.6.

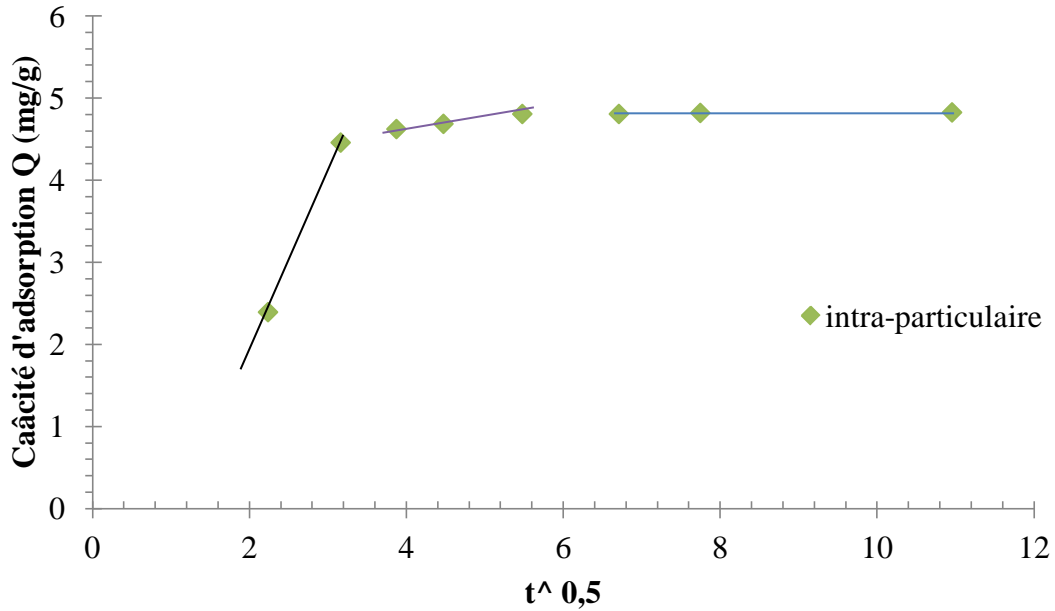


Figure VI.28 : Représentation graphique selon le Modèle de la diffusion intra particulaire.

Le tableau ci-dessous résume les valeurs obtenues pour le modèle de diffusion intra-particulaire

Tableau VI.6 : Détermination des constantes de vitesses et des coefficients de diffusion intra-particulaire du BM.

Supports	CM 5		
Paramètres	Etape 1	Etape 2	Etape 3
$R^2$	0.964	0.999	0.7891
$Ktd$ (mg/g min) <sup>0.5</sup>	1.3477	0.115	0.0039
$D_i$ (cm <sup>2</sup> /s)	5.208 10 <sup>-9</sup>		

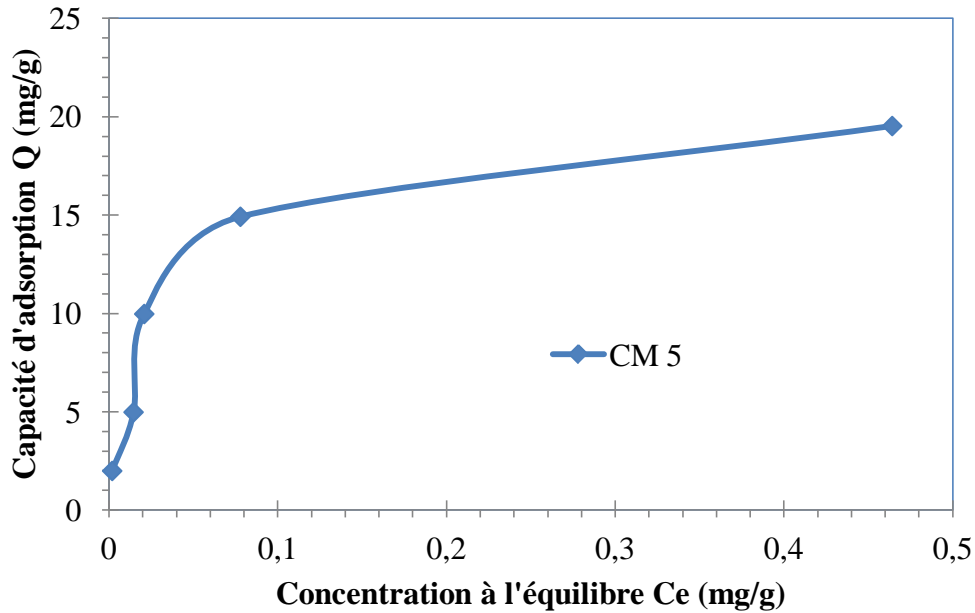
D'après les données de régression linéaire des différentes étapes représentées sur le tableau ci-dessus et en se basant sur les valeurs obtenues pour les coefficients de corrélation, nous remarquons que seuls les deux premières valeurs qui sont proches de l'unité, il peut être conclu que le modèle de diffusion intra-particulaire ne permet pas une bonne approche de la totalité de la courbe.

### VI.3.3 Les isothermes d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'équilibre d'adsorption est fondamentale pour la détermination de la capacité et de la nature d'adsorption. A température constante, nous avons déterminé l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs magnétiques en grains

(CAM 5), en étudiant l'influence de la concentration initiale du colorant sur son adsorption sur le Charbon Actif traité.

Sur la figure VI.29, nous présentons l'évolution de la capacité d'adsorption du BM sur les charbons actifs préparés (CAM, 5) en fonction de la concentration à l'équilibre.



**Figure VI.29 :** Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif CM 5.

L'allure de l'isotherme du BM sur le CAM 5 est de type I selon la classification de Gilles et coll. Nous pouvons donc appliquer aussi bien la loi de Langmuir que celle de Freundlich.

Les isothermes d'adsorption indiquent la relation spécifique entre la concentration de l'adsorbat et de son degré de sorption sur la surface d'adsorbant à une température constante. Trois modèles empiriques ont été choisis dans cette étude, celui de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.

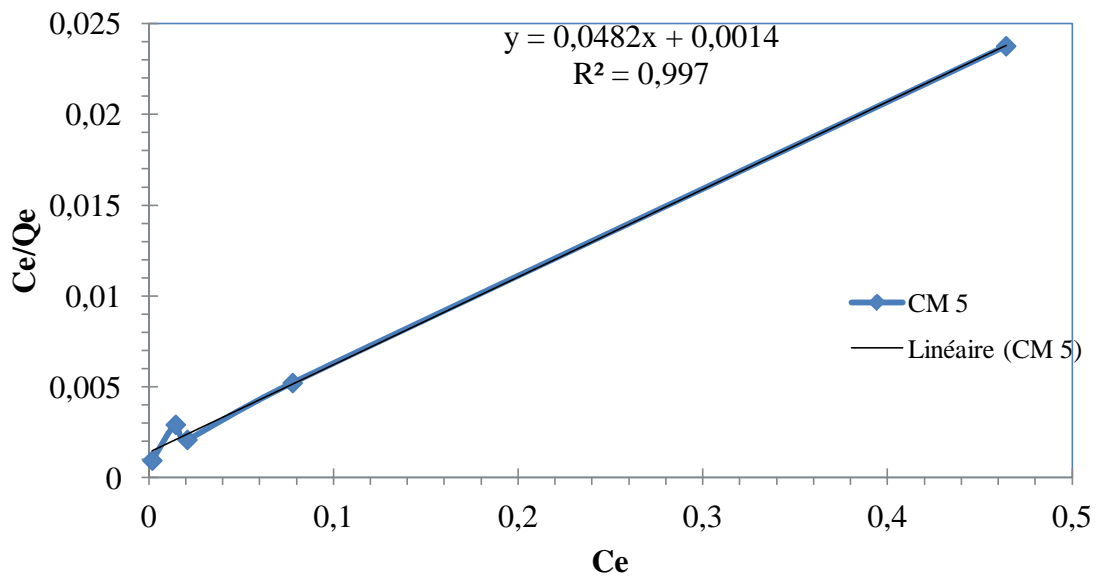
### VI.3.3.1 Le Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, valable pour l'adsorption de monocouche, a pour équation:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} \cdot C_e + \frac{1}{Q_{max} \cdot k_l} \quad \text{VI.7}$$

En portant graphiquement  $C_e/Q_e$  en fonction de la concentration résiduelle en polluant à l'équilibre  $C_e$ . Nous pouvons déterminer respectivement les valeurs de la capacité d'adsorption ultime  $Q_m$  et de la constante de dissociation de l'adsorbant  $b$ . Le résultat de la linéarisation est représenté dans la figure suivante :

Le terme  $\frac{1}{Q_m \cdot k_l}$  représente l'intersection des droites moyennes avec l'axe d'ordonné. Et le terme  $\frac{1}{Q_m}$  représente la pente des deux droites moyennes.



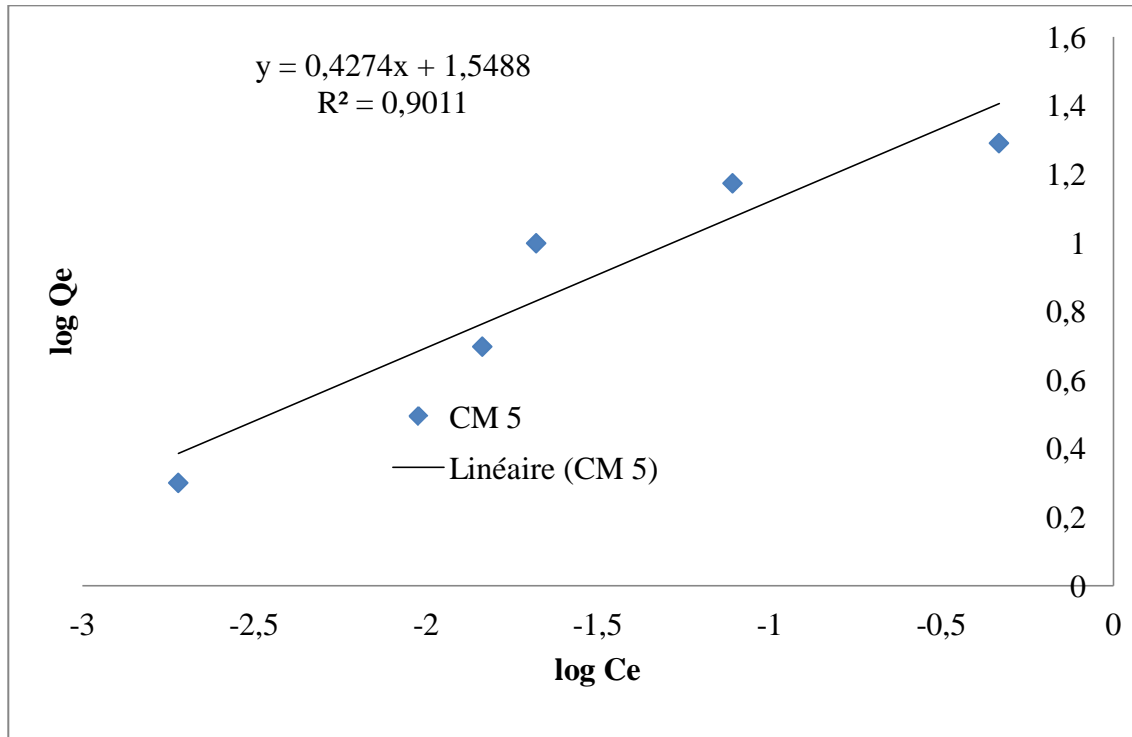
**Figure VI.30 :** Linéarisation de l'isotherme d'adsorption pour le BM selon le modèle de Langmuir.

### VI.3.3.2 Le Modèle de Freundlich

La linéarisation de l'équation de Freundlich peut être écrite comme :

$$\log Q_e = \log K_{ft} + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{VI.8}$$

L'équation (VI.8) est celle d'une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_{ft}$ . Le tracé de cette équation est représenté dans la figure VI.31 :



**Figure VI.31:** Linéarisation de l'isotherme d'adsorption pour le BM selon le modèle de Freundlich.

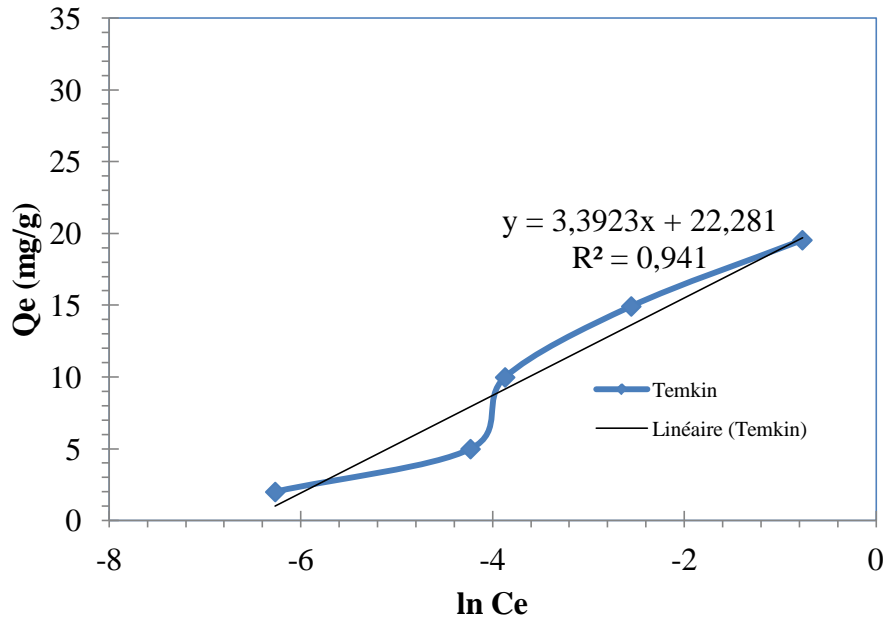
### VI.3.3.3 Le Modèle de Temkin

Nous avons testé le Modèle de Temkin afin de décrire l'équilibre à température ambiante. Le modèle est donné par l'équation VI.9. Le tracé de la capacité d'adsorption du BM à l'équilibre  $Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , permet de déterminer les constantes de Temkin A et B.

*B est la constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption exprimée en (J/mol). Elle est égale à  $\frac{RT}{b}$ . Et R: constant des gaz parfaits (8.314 J/mol K); T: la température (K); et b: constante de l'isotherme de Temkin.*

$$Q_e = B \ln(A \cdot C_e) \quad \text{avec } B = \frac{RT}{b} \quad \text{VI.9}$$





**Figure VI.32 :** Linéarisation de l'isotherme d'adsorption pour le BM selon du Modèle de Temkin

Les valeurs des constantes des Modèles de Langmuir, de Freundlich, et de Temkin calculées à partir des courbes des figures VI.30 à VI.32, sont regroupées dans le tableau VI.7. En tenant compte des valeurs des coefficients de corrélation obtenus, ces résultats permettent de conclure que le modèle de Langmuir permet de décrire de manière satisfaisante l'équilibre d'adsorption relatif au Bleu de méthylène, dans l'intervalle des concentrations étudié.

**Tableau VI.8 :** Les constantes des différents Modèles d'Isothermes étudiées.

	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich			Constantes de Temkin			
	$Q_m$	$k_l$	$R^2$	$K_{ft}$	$n$	$R^2$	$B$	$A$	$R^2$	$B$
C M 5	20.747	34.428	0.997	35.38	23.397	0.9011	730.35	712.02	0.941	3.392

Les constantes d'équilibre  $k_l$  et  $K_{ft}$  traduisant l'affinité adsorbat-adsorbant sont élevées (de l'ordre de 34 pour le Modèle de Langmuir et de 35 pour Freundlich). Et donc nous pouvons dire que l'adsorption est favorable à température ambiante, et suggère un mécanisme physique "adsorption physique" avec des faibles liaisons de Van Der Waals.

Pour conclure, l'isotherme trouvée est de type de Langmuir : ce qui implique que les molécules adsorbées sont en présence d'un adsorbant possédant des pores de diamètre équivalent aux dimensions de la molécule d'adsorbat et donc l'adsorption privilégie la monocouche en premier lieu. La valeur trouvée pour la capacité ultime d'adsorption, donnée toujours par cette isotherme est de 20.75 mg/g.

## *Conclusion et Perspectives*

## Conclusion générale

---

Au cours de cette étude, nous avons essayé de mettre en valeur des charbons actifs magnétiques d'origine végétale (les grignons d'olive), dont la préparation est faite par un procédé d'activation physique en utilisant la vapeur d'eau, et de l'imprégnation magnétique.

Ces travaux ont montré que ce déchet peut être aisément transformé en charbon actif en utilisant, comme nous l'avons fait la méthode de calcination sous atmosphère inerte et de l'activation physique. La variation des paramètres de ces deux étapes, essentiellement la température et le temps du traitement, nous a permis d'optimiser l'élimination de la matière volatile, le rendement massique mais également d'obtenir des valeurs satisfaisantes de porosité, et de la densité des charbons obtenus. Les paramètres opératoires choisis pour ces deux étapes sont :

- la température : 500°C pour la calcination et 800°C pour l'activation.
- le temps de séjour : 10 minutes pour la calcination et 100 ou 220 minutes pour l'activation.

Nous avons réalisé différentes techniques de caractérisation des charbons actifs élaborés tel que le calcul du taux d'humidité, porosité, pH... Parmi ces résultats, les rendements massiques en charbon sont de l'ordre de 26 et 33%, correspondant respectivement aux charbons actif activés pendant 220 et 100 minutes. Les valeurs de ces rendements sont comparables à celles de la littérature 25% pour (**Martin et al., 1991**).

De plus, les volumes poreux totaux sont de 0.730 et 0.833 cm<sup>3</sup> pour les charbons activés pendant 100 et 220 minutes, respectivement.

Pour la partie de la magnétisation, nous avons étudié l'influence de certains paramètres sur l'aimantation des charbons actifs obtenus. Au fait, le traceur magnétique doit être fixé au charbon actif de manière irréversible, son aimantation doit être rémanente, et ne doit pas altérer les capacités d'adsorption du charbon magnétique ainsi obtenu.

Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de cette étape d'imprégnation, parmi les paramètres étudiés lors de cette étape, le pH du milieu de l'imprégnation, la nature du traceur magnétique utilisé, la nature du précurseur carboné imprégné, la durée de l'imprégnation, le rapport massique traceur magnétique/précurseur carboné, ainsi que l'influence de l'induction magnétique...

Lors de l'optimisation, nous avons suivi l'évolution du taux de séparation, et selon son dernier, nous avons opté pour une imprégnation des grignons d'olive pendant 48 heures, en utilisant une solution de HCl à 12M contenant d l'oxyde de fer à un rapport de 0.25 mmol/g. Le taux de séparation magnétique obtenu est supérieur à 99%, et les conditions précédentes nous ont permis d'obtenir une aimantation rémanente et irréversible.

Afin d'étudier l'influence de l'imprégnation magnétique sur les capacités d'adsorption, des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif magnétique et celui non

## Conclusion générale

---

aimanté mais fabriqué dans les mêmes conditions que le charbon magnétique, ont été réalisées et modélisées. La cinétique des deux charbons présente la même allure, avec une élimination de 50% de la charge initiale en polluant au bout de cinq minutes de contact et un temps d'équilibre de 45 minutes avec une élimination de plus de 92% de la quantité initiale en polluant. Nous remarquons toute fois, une légère diminution de la capacité d'adsorption (3%) pour les charbons magnétiques par rapport aux charbons non magnétiques.

La modélisation de la cinétique d'adsorption et des isothermes d'adsorption, nous a permis de conclure que la cinétique est de second ordre et que le modèle de Langmuir est le modèle le plus plausible pour nos résultats avec un coefficient de corrélation de 0.997. Ainsi les quantités adsorbées théoriques sont très proches des valeurs des quantités adsorbées expérimentales.

Les résultats obtenus lors de ce travail de recherche, aussi modestes soient-ils, montrent que les grignons d'olive peuvent être avantageusement utilisés dans la fabrication d'un charbon actif magnétique et que ce dernier peut être utilisé pour l'adsorption des polluants organiques.

Nous proposons, par ailleurs, une activation chimique du charbon actif ; qui pourra élargir les pores et donc d'améliorer la porosité, et d'autre part d'augmenter la surface spécifique, mais également d'améliorer le rendement massique et de réduire le temps du traitement.

Les résultats de caractérisation et d'adsorption, nous ont permis de vérifier l'efficacité des charbons obtenus pour un polluant organique. N'empêche qu'il est souhaitable que ce travail soit poursuivi et enrichi par une adsorption dynamique sur colonne, en élargissant la gamme des adsorbats à traiter.

Enfin, la magnétisation du charbon actif en grains permet de faciliter sa récupération après adsorption, et de diminuer les coûts d'extraction des polluants. Il sera aussi intéressant de produire des charbons actifs en poudre, qui permettra non seulement un gain économique en les régénérant mais également un gain environnemental en diminuant la formation de déchets secondaires.

## *Références bibliographiques*

## Références bibliographiques

---

- Adhoum N., Monser L., Bellakhal N., Belgaied J.E., (2004). *Treatment of electroplating wastewater containing Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Cr(VI) by electrocoagulation*, J. Hazard. Mater., 112, 207–213.
- Ahmadpour A., Do D.D., (1996). *The preparation of active carbon from coal by chemical and physical activation*. Carbon 34, 471-479.
- Aktas O., et Cecen F., (2007). *International Biodeterioration & Biodegradation* 59(4): 257-272. Cité par [Rocher., (2008)]
- Allen S.J., McKay G., et Khader K. Y. H., (1989). *Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat*. Environmental Pollution 56(1): 39-50.
- Almasi G. C., et Slusarczyk W. (1973). US Patent 3714037. Cité par [Rocher., (2008)]
- Antonin G., Girard P., et Porquet C., (1999). *Method for making activated carbon with ferromagnetic properties, and activated carbon obtained by said method*. PATENTSCOPE WO/1999/048811.
- Aziri S., (2012). *Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants*. Mémoire de Magister. UMMTO, Algérie.
- Baçaoui A., Yaacoubi A., Bennouna C., Dahbi A., Ayele J., et Mazet M., (1998). *Characterisation and utilisation of a new activated carbon obtained from maroccan olive wastes*, J. Water SRT-Aqua, Vol. 47, No. 2, pp 68-75.
- Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli H.F., (1988). *Active Carbon*. Marcel Dekker, New York.
- Benamer S., (2010). *Fixation du plomb et du cadmium sur des billes de chitosane*. Thèse de magistère. ENP, Alger.
- Benrachedi K., Mekarzia A., Gaset A., (2001). *Etude de l'adsorption du phénol sur marc de café transformé en charbon actif en poudre*. Journal de la société algérienne de chimie JSAC.
- Blahu U., Sapkota B., Appel E., Stanjek H., et Rösler W., (2008). *Micro-scale grain-size analysis and magnetic properties of coal-fired power plant fly ash and its relevance for environmental magnetic pollution studies*. Atmospheric Environment 42 8359–8370.
- Boehm H.P., (1966). *Advances in Catalysis*, Vol. XVI, Academic Press, New York, p198.
- Brabers V. A. M., (1995). *Handbook of Magnetic Materials*. Elsevier Science, North Holland.
- Brice-Profeta S., (2004). Thèse de doctorat Université de Paris VI, Paris Cité par [F. Ibanaz., (2002)].
- Byrne C.E., et Nagle D.C., (1997). *Overall Process Considerations for Using Dilute Acid Cellulose Hydrolysis Technology to Produce Ethanol from Biomass*. Carbon 35, N°2 267-273.
- Cardot C., (2010). *Les traitements de l'eau Procédés physico-chimiques et biologiques Cours et problèmes résolus*. Ellipses, 62, 99-110, 185-194. Paris.
- Chitour C.E., (1981). *Chimie de surface : introduction à la catalyse*. Edition OPU, Alger.
- Chitour C.E., (1992). *Physico-chimie des surfaces gaz- solide*. Vol 2, OPU, Alger.
- Chitour C.E., (2004). *Physico-chimie des surfaces II*. Edition OPU, Alger.
- Cornel R.M., Schwertmann U., (1996). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence, and Uses*. Weinheim, New York: VCH.

Daou T. J., (2007). *Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques*. Thèse Docteur, Université de L Pasteur, Strasbourg. France.

Degremont, (1989). *Mémento technique de l'eau*. Edition du cinquantenaire, Paris, France.

Delatour C. (1973). *Idea Transactions on Magnetism* **MAG9**(3): 314-316 Cité par [Rocher., (2008)].

Desjardins R., (1990). *Traitement des eaux*. 2<sup>ème</sup> Edition, Edition Lavoisier, Paris.

Desjardins R., (1997). *Le traitement des eaux*. Edition de l'Ecole Polytechnique de Montréal, Canada ; 1-3, 184-190.

Di Benedetto M., (1997). *Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation*. Edition MASSON, France.

Dore M., (1997). *Chimie des oxydants de traitement des eaux*. Edition Lavoisier, Paris.

Dormann J.L., Tronc E., Fiorani D. (1997). *Advances in Chemical Physics Series*, Vol 98, John Wiley and Sons, New York, pp. 283.

Dubinin M., Akad I., Nauk. (1979). USSR, Ser. Khim. Cité par [Khitous. (2011)]

Dunlop D. J., Özdemir O. (1997). *Rock Magnetism*, Fundamentals and frontiers. Vol.3.

Edeline M.F., (1998). *L'épuration physico-chimique des eaux, Théorie et technologie*. 4<sup>ème</sup> édition, Liège.

Elaissari A., (2009). *Ferrofluides et latex magnétiques pour applications biomédicales*. J 2 275. Techniques d'Ingénieurs.

Elaissari A., Rodrigue M., Meunier F., et Herve C. (2001). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, p. 127.

Elaissari A., Veyret R., Mandrand B., et Chatterjee J. (2003). *In Colloidal Biomolecules, Biomaterials, and Biomedical Applications*, Edited by ELAISSARI, MARCEL D. Edition Surfactant Science Series, vol. 116, p. 1.

Elouear Z., Bouzid J., Boujelben N., Feki M., and Montiel A. (2008). *The use of exhausted olive cake ash (EOCA) as a low cost adsorbent for the removal of toxic metal ions from aqueous solutions*. Fuel, 87, 2582-2589.

Fernandez Ibanaz E., (2002). *Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux*. Thèse docteur, Université de Neuchâtel.

Fernandez E., Centeno T.A., Stoeckli F. (2001). *Ads. Sci. & Tech*. Vol.19, 8, 645-53 Cité par [F Ibanaz., (2002)]

Fiessinger F., Richard Y., (1975). *Mechanism underlying the removal of organic micropollutants during flocculation by an aluminium or iron salt*. TSM, (70), 271.

Fripat J., Chaussion J., (1971). *Chimie physique des phénomènes de surface : application aux oxydes et aux silicates*. Edition MASSON, France.

Froelich D., Maris E., et Massardier-Nageotte V. (2007). *Etat de l'art technico-économique sur les procédés et techniques d'incorporation de traceurs dans des matériaux polymères, en vue du tri automatisé des déchets plastiques des produits hors d'usage*. 84 p, n°05-0907/1A RECORD. France

Gaid K., Le Cloirec P., et Martin G., (1982). *Approches des mécanismes de traitement et d'épuration des eaux par le charbon actif*. Rapport interne Lab. CNGE Rennes, 60p. France



- Galleja G., Serna J., Rodriguez J., (1993). *Kinetic of adsorption of phenolic compound from wastewater onto activated carbon*. Carbon. 31; 691-697.
- Gherbia A., (2009). *Biosorption des ions Ni<sup>+2</sup> issus d'une solution synthétique et d'un effluent industriel, sur la biomasse Pleurotus mutilus en mode dynamique*. Mémoire de magister, l'Ecole Normale Supérieure de Kouba.
- Gillet G. (2003). *Séparation magnétique - Théorie et modélisation*, Ref J3220. Technique d'Ingénieur.
- Hamadou H., (2008). *Electroactivation d'un charbon actif en grains pour l'élimination des pesticides*. Thèse de Magister. L'ENP, Alger. Algérie
- Hamdaoui O., et Naffrechoux E., (2007). *Removal of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: kinetic modeling*. AICHE Journal **53**(2): 363-373.
- Han D.H., Wang H.L., Luo J., (1994). J. Magn. Magnetic Mater. 136, 176 Cité par [Daou., (2007)].
- Hatem R., (2007). *Elimination de la pollution organique par adsorption sur charbon actif magnétisé*. Thèse de Magister. UMMTO, Algérie.
- Hazourli S., (1991). *Adsorption et électrosorption de quelques composés organiques sur charbons actifs en grain*. Thèse docteur, USTHB Alger.
- Heebøll-Nielsen A. (2002). *High Gradient Magnetic Fishing: Support functionalisation and application for protein recovery from unclarified bioprocess liquors*. Technical University of Denmark
- Ho Y.S., McKay G., (1998). Chemical Engineering Journal 70(2): 115-124. Cité par [Rocher. (2008)].
- Horbez D., (1993). *Utilisation de la dialyse et de l'électrodialyse dans le traitement des effluents liquides*. Récents progrès en génie des procédés N025, Vol 7.
- Huang P.M., Wang M.K., (1997). *Advances in Geoecology*, Eds.: Auerswald, K.; Stanjek, H.; Bigham, J.M. International Development Centre, Ottawa. 30, 241.
- Iizumi M., Koetzle T. F., Shirane G., Chikazumi S., Matsui M., Todo S. (1982). Acta Cryst., sect. B *structure Crystallography*. Cryst. Chem. 38, 2121.
- Izquierdo T.M., Martínez de Yuso A., Begona Rubio, Rosa Pino M., (2011). *Conversion of almond shell to activated carbons: Methodical study of the chemical activation based on an experimental design and relationship with their characteristics*. Biomass and bioenergy 35/ 1235-1244.
- Juang R.J., Wu F.C., Tseng R.L., (1996). *Adsorption isotherms of phenolics compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers*. Journal of Chemical Engineering, 41, p. 487-492.
- Juang R.S., Wu F.C., Tseng R.L., (2000). *Mechanism of Adsorption of Dyes and Phenols from Water Using Activated Carbons Prepared from Plum Kernels*. J. Colloid Interf. Sci. 227 437-444.
- Kaouah F., (2001). *Adsorption de quelques composés organiques sur charbon actif local*. Thèse docteur. USTHB, Alger.
- Karthikeyan T., Rajgopal S., Lima R.M., (2005). *Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon*. Journal of Hazardous Materials, B124, p. 192-199.
- Kebir M., (2009). *Elimination du chrome hexavalent par adsorption sur un matériau cellulosique*. Mémoire de Magister, USTHB, Alger.
- Khitous M., (2011). *Modélisation de l'adsorption des métaux lourds sur la biomasse Pleurotus mutilus en mode dynamique*. Thèse de magister, ENP, Alger.

Le Cloirec P., (2003). *Adsorption en traitement de l'air*. Technique d'ingénieur, G1770.1-G1771.13.

Le site 1 (IV):

[http://www.afidoltek.org/index.php/Valorisation\\_%C3%A9nerg%C3%A9tique\\_des\\_grignons](http://www.afidoltek.org/index.php/Valorisation_%C3%A9nerg%C3%A9tique_des_grignons)

Le site 2 (IV): <http://www.fao.org/DOCREP/004/X6545F/X6545F02.htm>

Lemaître L., Puech P., Leroy X., Renard B., Villers A. (2010). *Imagerie du cancer de la prostate localisé*. Radiologie et imagerie médicale - génito-urinaire - gynéco-obstétricale - mammaire, EMC (Elsevier Masson SAS, Paris), 34-421-A-10.

Leon y Leon C.A, Solar J.M., Calemma V., Radovic L.R. *Chemistry and Physics of Carbon*. Marcel Dekker, New York 30, 5 (1992), 797-811.

Long G.F., Grandjean F. (1989). *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, vol. 3, ch. 3 : Mössbauer Effect Studies of Oxidic Spinels. Plenum Press, New-York.

Lorenc W.F., et Hyde J.A. (1973). Cité par [Rocher. (2008)]

Lounici H., Aiouche F., Belhocine D., Derouiche M., Pauss A et Mameri N., (2002). *Mecanism of phenol adsorption onto electroactivated of phenol adsorption onto electroactivated*. Water Research.

Maather F. S., Peralta-Videa J.R., Romero-Gonzalez J., Duarte-Gardea M., Gardea-Torresdey J.L. (2007). *Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (Atriplex canescens)*. J. Chem. Thermodynamics, 39 (2007) 488–492.

Martin G., Laffort P., (1991). *Odeurs et désodorisation dans l'environnement*. Edition Lavoisier, Paris, 313. France

Martinez-Garcia G., Bachmann R. Th., Williams C. J., Burgoyne A., and Edyvean R. G. J. (2006). *Olive oil waste as a biosorbent for heavy metals*. International Biodeterioration & Biodegradation, 58, 231-238.

Maymone B., Battaglini A., et Tiberio M. (1961). *Ricerche sul valore nutritivo della sansa d'olive*. Alimentazione Animale, 2 (4): 219–250

Mckay G., (1982). *Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon I: equilibrium and batch contact-time studies*. Journal of Chem. Technol. Biotechnol, 32, p. 759-772.

Mckay G., (2001). *Solution to the homogeneous surface diffusion model for batch adsorption systems using orthogonal collocation*. Chemical Engineering Journal, 81, p. 213-221.

Mekarzia A., (2000). *Utilisation de charbon actif préparé à partir de marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux*. Thèse de magister, ENP, Alger.

Mérat R., Moreau R., (1993). *Physique appliquée Ires STIII*. édition. Nathan.

Meza M., Häfeli U., Schütt W., Teller J., Zborowski M. (1997). *Scientific and clinical applications of magnetic carriers*. Plenum Press, New York, p. 303.

Mignon F., Pelsser V., El Hajjam M., Mesurole B. (2010). *Imagerie de la rate pathologique (II)*. Radiologie et imagerie médicale - abdominale - digestive, EMC (Elsevier Masson SAS, Paris), 33-605-A-12.

Milosevic III., Motte L., et Mazaleyrat F., (2011). *Ferrofluides- Nanoparticules superparamagnétiques*. Techniques d'Ingénieur. N 4 590

Ming Sun L., et Meunier F. (2004). *Adsorption en Adsorbants*. Technique d'ingénieur, Article J 2 730.

Mitchell B.A., Milbury J.A., Brookins A.M., et Jackson B.J. (1994). *Journal of Foods Protection*, 57, no 8, p. 743.

Monser L., et Adhoum N., (2002). *Separation and Purification Technology* 26(2-3): 137-146. Cité par [Rocher., (2008)]

Namane A., (2006). *Adsorption-biodégradation du phénol par Pseudomonas aeruginosa immobilisé sur du charbon actif en grains*. Thèse docteur, ENP, Alger.

Néel L., (1948). *Annales de Physique*. 12, 3, 137.

Nefzaoui A., (1983). *Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie*. Division de la Production et de la Santé Animales, FAO, Rome.

Noroozi B., Sorial, Bahrami H., Arami M., (2007). *Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent—Silkworm pupa*. *Journal of Hazardous Materials*, B139, p. 167-174.

Petrov N., Budinova T., Razvigorova M., Parrab J., Galiatsatouc P., (2008). *Conversion of olive wastes to volatiles and carbon adsorbents*. *Biomass and bioenergy* 32 1303–1310.

Pollard S.J.T., Fowler G.D., Sollars C.J., and Perry R., (1992). *Low cost adsorbents for waste and wastewater treatment*. A review, *Sci. Total Environ.* 116, 31–52.

Puri B.R., (1966). *Carbon*, (4), 391. Cité par [Mekarzia. (2000)]

Rangel-Mendez J.R., Monroy-Zepeda R., Leyva-Ramos E., Diaz- Flores P.E., Shirai K., (2009). *Chitosane selectivity for removing cadmium (II), copper (II), and lead (II) from aqueous phase : pH and organic matter effect*. *Journal of Hazardous Materials* 162, 503-511.

Richidi Y., (2010). *Elimination des nitrates par adsorption sur l'ambrilite IRA 410*. Mémoire de Magister, USTHB, Alger.

Robert L., (1989). *Opération unitaire*. Techniques d'Ingénieur. Volume J 2 II 2730-17.

Robert L., (1997). *Généralités sur l'adsorption*. Technique d'Ingénieur, J 2780-2040.

Rocher V., (2008). *Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique*. Thèse Docteur, UPMC Paris.

Rosensweig R.E., (1985). *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge.

Ruthven D.M., (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. Ed. John Wiley & Sons, New York.

Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J. et Siemieniowska T., (1985). *Calculation of specific surface of powder*. *Pure and Applied Chemistry* 57(4): 603-619.

Singer P.C., et Bilyk K. (2002). *Water Research* 36(16): 4009-4022 Cité par [Rocher., (2008)].

Site 1 (III):

[http://www.miltenyibiotec.com/download/poster\\_en/1295/MACs\\_Cell\\_Separation\\_Strategies.pdf](http://www.miltenyibiotec.com/download/poster_en/1295/MACs_Cell_Separation_Strategies.pdf)

Slasli M. A., (2002). *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale*. Thèse Docteur, Université de Neuchâtel.

Slunjski M., Bourke M., et O'Leary B. (2000). IHSS-Australian Branch Symposium.

- Stephen J.A., Quan G., Ronan M., Pauline A.J., (2003). *Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu*. Bioresearch Technology, p. 143-152.
- Stoeckli F., (1990). *Microporous carbons and their characterization : the present state of the art*. Carbon 28-1, p 1-6.
- Sugano III., Tsuji T., et Kanamori M. (1974).
- Sun A.L.M., Meunier F., (2002). *Adsorption*. Technique de l'ingénieur, J2730, 3-6.
- Tang M.M., et Bacon R., (1964). *Carbon 2* 211-20.
- Theriez M., et Boule G., (1970). *Valeur alimentaire du tourteau d'olive*. Ann. Zootech. 19 (2) 143–157
- Todd P, Cooper R.P., Doyle J.F., Dunn S., Vellinger J., et Deuser M.S. (2001). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **225**(1-2): 294-300.
- Ugelstad J., Olsvik O., Schmid R., Berge A., Funderud S., et Nustad K.(1993). *Molecular Interactions in Bioseparations*. T. Ngo. Plenum Press, New York, p. 229.
- Von Oestreko R., (1901). *German patent* 136 792.
- Weissleder R, Elizondo G, Stark DD. (1989). *The diagnosis of splenic lymphoma by MR imaging : value of superparamagnetic iron oxide*. AJR Am J Roentgenol; **152**:175-80.
- Wu K.H., Ting T.H., Liu C.I., Yang C.C., Hsu J.S., (2008). *Electromagnetic and microwave absorbing properties of  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  / bamboo charcoal core-shell nanocomposites*. Composites Science and Technology 68 132–139.
- Zijlstra H., (1982). *Ferromagnetic Materials*, North-Holland, Amsterdam. Vol.3.

# *Annexes*

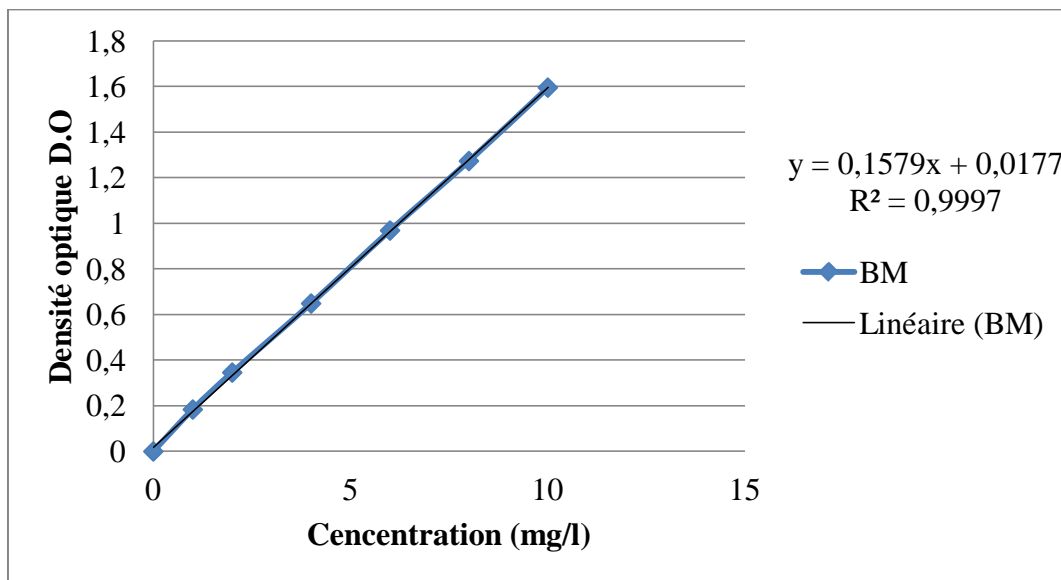
### *Obtention de la courbe d'étalonnage*

La courbe d'étalonnage a été obtenue en mesurant la densité optique de l'échantillon des différentes concentrations obtenues à partir de dilutions d'une solution mère de concentration initiale  $C_0 = 50$  mg/l. Les différents résultats sont regroupés dans le tableau suivant:

**Tableau 1.1** : Résultats expérimentaux pour tracer la courbe d'étalonnage.

Concentration (mg/l)	1	2	3	4	5	10
D.O	0.184	0.346	0.649	0.969	1.274	1.596

**Représentation graphique :**



**Figure 1.1**: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

### ***Rappel de quelques notions du magnétisme***

Un courant électrique est par définition, un déplacement de porteurs de charge : il crée donc toujours un champ magnétique. Dans le cas d'un enroulement, le sens du champ magnétique est donné par la règle du tire bouchon : si celui-ci est placé selon le sens d'enroulement de la bobine, avec un courant circulant dans ce sens, il pointe dans la direction du vecteur champ magnétique.

On rappelle quelques formules classiques donnant la norme du champ créé par des systèmes électriques :

- champ créé en son centre par une bobine de N spires de rayon R, parcourues par le courant I :

$$B(O) = \frac{\mu_0 N I}{2R}$$



- champ créé par un solénoïde long (c'est à dire pour lequel la longueur est beaucoup plus grande que le rayon :  $l > 10 R$ ) à l'intérieur du solénoïde :

$$B = \frac{\mu_0 N I}{l}$$

On rappelle également la valeur de la permittivité du vide :

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} T \cdot m \cdot A^{-1}$$

**Tableau 2.1** : Caractéristiques des deux bobines utilisées lors de l'induction magnétique.

Bobine a	Bobine b
<p>C'est une bobine fournie par Phywe (1100100), formée de 400spires. De longueur de 75 cm et son diamètre est de 79 mm. Sa résistance R=0.6 Ω.</p> 	<p>C'est une bobine élaborée au laboratoire, avec un fil électrique de 0.8 mm de diamètre. Sa résistance est de 0.6 Ω. avec un nombre de spires d'environ 600. Sa longueur est de 10cm et son diamètre est de 30 mm.</p> 

## *Les résultats de l'imprégnation*

### 1 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA BASICITE SUR L'IMPREGNATION

#### 1.1 Etude de l'influence du pH sur la qualité de séparation

##### a. Eau distillée

Temps (min)	% de récupération
5	1.58
10	5.74
15	7.88
20	12.74
30	15.7
45	19.22
60	20.5
75	19
90	18.5
120	16

##### b. HCl à 12M

Temps (min)	% de récupération
5	5.7
10	11.85
15	15
20	17.6
30	23.7
45	37.8
60	46
75	44.2
90	41.5
120	40.2

##### c. HCl à 0.1M

Temps (min)	% de récupération
5	4.8
10	9.77
15	14.78
20	25.26
30	27.78
45	29.7
60	30.8
75	29.78
90	29.4
120	28.1



**d. HCl 1M**

<b>Temps (min)</b>	<b>% de récupération</b>
<b>5</b>	<b>5.7</b>
<b>10</b>	<b>10.4</b>
<b>15</b>	<b>14.7</b>
<b>20</b>	<b>21.7</b>
<b>30</b>	<b>29.7</b>
<b>45</b>	<b>32.51</b>
<b>60</b>	<b>31.61</b>
<b>75</b>	<b>31.52</b>
<b>90</b>	<b>30.22</b>
<b>120</b>	<b>29.81</b>

**1.2 Etude de l'influence de la teneur en traceur sur la qualité de séparation****a. 0.12mmol/g**

<b>Temps (min)</b>	<b>% de récupération</b>
<b>5</b>	<b>4.7</b>
<b>10</b>	<b>11</b>
<b>15</b>	<b>13.7</b>
<b>20</b>	<b>18.4</b>
<b>30</b>	<b>21.7</b>
<b>45</b>	<b>29.1</b>
<b>60</b>	<b>35.7</b>
<b>75</b>	<b>35</b>
<b>90</b>	<b>33.74</b>
<b>120</b>	<b>32</b>

**b. 0.25mmol/g**

<b>Temps (min)</b>	<b>% de récupération</b>
<b>5</b>	<b>5.7</b>
<b>10</b>	<b>11.85</b>
<b>15</b>	<b>15</b>
<b>20</b>	<b>17.6</b>
<b>30</b>	<b>23.7</b>
<b>45</b>	<b>37.8</b>
<b>60</b>	<b>46</b>
<b>75</b>	<b>44.2</b>
<b>90</b>	<b>41.5</b>
<b>120</b>	<b>40.2</b>

**c. 0.62mmol/g**

<b>Temps (min)</b>	<b>% de récupération</b>
<b>5</b>	<b>7.85</b>
<b>10</b>	<b>14.77</b>
<b>15</b>	<b>26.7</b>
<b>20</b>	<b>32.7</b>
<b>30</b>	<b>36.7</b>
<b>45</b>	<b>49.77</b>
<b>60</b>	<b>60.74</b>
<b>75</b>	<b>60</b>
<b>90</b>	<b>58.7</b>
<b>120</b>	<b>57.7</b>

**d. 1.25mmol/g**

<b>Temps (min)</b>	<b>% de récupération</b>
<b>5</b>	<b>9.85</b>
<b>10</b>	<b>15.74</b>
<b>15</b>	<b>26.77</b>
<b>20</b>	<b>38.7</b>
<b>30</b>	<b>57.7</b>
<b>45</b>	<b>67.2</b>
<b>60</b>	<b>70.5</b>
<b>75</b>	<b>69.5</b>
<b>90</b>	<b>68.78</b>
<b>120</b>	<b>67.45</b>

**1.3 Etude de l'intensité de l'induction sur la qualité de la séparation.****a. 2mT**

<b>Temps (min)</b>	<b>% de récupération</b>
<b>5</b>	<b>9.85</b>
<b>10</b>	<b>15.74</b>
<b>15</b>	<b>26.77</b>
<b>20</b>	<b>38.7</b>
<b>30</b>	<b>57.7</b>
<b>45</b>	<b>67.2</b>
<b>60</b>	<b>70.5</b>
<b>75</b>	<b>69.5</b>
<b>90</b>	<b>68.78</b>
<b>120</b>	<b>67.45</b>

**b. 6mT**

<b>Temps (min)</b>	<b>% de récupération</b>
5	12.5
10	20
15	37.44
20	55.74
30	65.11
45	70.5
60	82.33
75	89.74
90	89
120	85

**c. 11mT**

<b>Temps (min)</b>	<b>% de récupération</b>
5	17.7
10	25.76
15	35.44
20	45.33
30	60.14
45	65.11
60	92.77
75	62.4
90	50.1
120	50

**1.4 Etude de l'influence de la nature de l'adsorbant sur la qualité de la séparation.****a. Les grignons**

<b>Temps (min)</b>	<b>% de récupération</b>
5	12.5
10	20
15	37.44
20	55.74
30	65.11
45	70.5
60	82.33
75	89.74
90	89
120	85

**b. Le carbonat**

<b>Temps (min)</b>	<b>% de récupération</b>
<b>5</b>	<b>2.77</b>
<b>10</b>	<b>6.77</b>
<b>15</b>	<b>8.88</b>
<b>20</b>	<b>11.22</b>
<b>30</b>	<b>11.95</b>
<b>45</b>	<b>14</b>
<b>60</b>	<b>15.44</b>
<b>75</b>	<b>15</b>
<b>90</b>	<b>12.7</b>
<b>120</b>	<b>12</b>

**1.5 Etude de l'influence de la nature du traceur magnétique sur la qualité de la séparation.****a. L'oxyde de fer ferreux**

<b>Temps (min)</b>	<b>% de récupération</b>
<b>5</b>	<b>12.5</b>
<b>10</b>	<b>20</b>
<b>15</b>	<b>37.44</b>
<b>20</b>	<b>55.74</b>
<b>30</b>	<b>65.11</b>
<b>45</b>	<b>70.5</b>
<b>60</b>	<b>82.33</b>
<b>75</b>	<b>89.74</b>
<b>90</b>	<b>89</b>
<b>120</b>	<b>85</b>

**b. Hématite**

<b>Temps (min)</b>	<b>% de récupération</b>
<b>5</b>	<b>0.84</b>
<b>10</b>	<b>1.2</b>
<b>15</b>	<b>1.4</b>
<b>20</b>	<b>4.77</b>
<b>30</b>	<b>6.44</b>
<b>45</b>	<b>10.74</b>
<b>60</b>	<b>12.11</b>
<b>75</b>	<b>12.11</b>
<b>90</b>	<b>12.01</b>
<b>120</b>	<b>11.74</b>

**c. Chlorure ferreux**

<b>Temps (min)</b>	<b>% de récupération</b>
<b>5</b>	<b>2.4</b>
<b>10</b>	<b>2.9</b>
<b>15</b>	<b>4.1</b>
<b>20</b>	<b>4.9</b>
<b>30</b>	<b>7.88</b>
<b>45</b>	<b>10.44</b>
<b>60</b>	<b>15.77</b>
<b>75</b>	<b>18.44</b>
<b>90</b>	<b>18</b>
<b>120</b>	<b>18</b>

**d. Chlorure ferrique**

<b>Temps (min)</b>	<b>% de récupération</b>
<b>5</b>	<b>-</b>
<b>10</b>	<b>-</b>
<b>15</b>	<b>0.24</b>
<b>20</b>	<b>0.96</b>
<b>30</b>	<b>2.1</b>
<b>45</b>	<b>2.98</b>
<b>60</b>	<b>4.2</b>
<b>75</b>	<b>4.3</b>
<b>90</b>	<b>4.2</b>
<b>120</b>	<b>4.2</b>

**2 ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ACIDITE SUR L'IMPREGNATION****2.1 Etude de l'influence du pH sur la qualité de séparation**

<i>Le charbon</i>	<i>% de la séparation magnétique</i>
<b>HCl à 12M</b>	79.1
<i>HCl à 1M</i>	52.19
<i>HCl à 0.1</i>	32.68
<i>Eau déminéralisée</i>	22.98

**2.2 Etude de l'influence de la teneur en traceur sur la qualité de séparation.**

<i>Le charbon</i>	<i>% de la séparation magnétique</i>
1.25 10 <sup>-2</sup>	42.75
6.25 10 <sup>-2</sup>	58.13
0.12	67.11
<b>0.25mmol/g</b>	79.1

**2.3 Etude de l'influence de la durée de l'imprégnation sur la qualité de séparation.**

<i>Le charbon</i>	<i>% de la séparation magnétique</i>
2h	28.42
6h	49.74
24h	79.1
<b>48h</b>	99.62

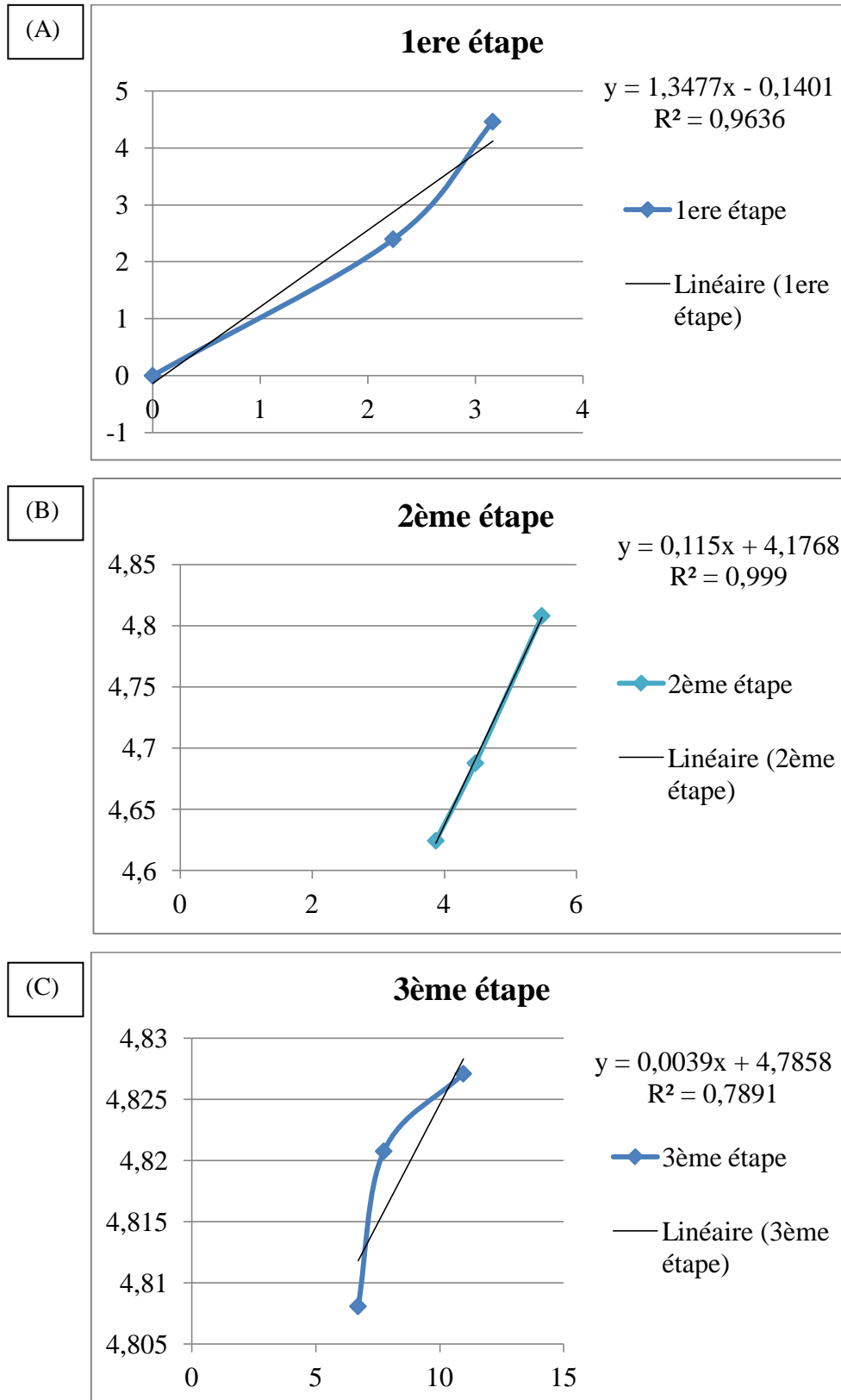
**2.4 Etude de l'influence de la nature de l'adsorbant sur la qualité de la séparation.**

<i>Le charbon</i>	<i>% de la séparation magnétique</i>
C	42.1
<b>GO, 0.25mmol/g ; 48h ; HCl 12M</b>	99.62

**2.5 Etude de la vitesse d'activation sur la qualité de la séparation.**

<i>Le charbon</i>	<i>% de la séparation magnétique</i>
<b>HCl à 12M (5°C/min)</b>	99.62
HCl à 12M (20°C/min)	85.77

**Modélisation de la cinétique d'adsorption**  
**Modèle de la diffusion intra-particulaire**



**Figure 4.1 :** Linéarisation du Modèle de diffusion intra-particulaire. (A) : première étape ; (B) : deuxième étape et (C) : troisième étape.

الهدف الرئيسي لهذا العمل هو استعمال تقنية محدثة لتحسين إمكانيات الفحم المنشط المصنوع من استرجاع بقايا نباتية لكسب الزيتون، و ذلك لتسهيل عملية استرجاعه بعد القيام بإمتزاز ملوث عضوي: أزرق الميثيلان، بتطبيق حقل مغناطيسي خارجي.

مكثنا دراسة أثر عدة عوامل على كل من عمليات التثقيب، التنشيط و المغنطة مثل درجة الحرارة، عامل الحموضة، مدة المغنطة، طبيعة العامل الممغنط و تركيزه... من إستخلاص أن معالجة كسب الزيتون لمدة 48 ساعة في وسط به أكسيد الحديد بمعدل 0.25 ميلي مول/غ، في حمض الكلور بتركيز 12 مول/ل و تنشيطه لمدة 220 دقيقة في درجة حرارة 800°م، هي عوامل كافية للحصول على معدل فصل مغناطيسي يفوق 99 بالمئة.

من جهة أخرى، دراسة حركية الإمتزاز و نمذجتها مكثنا من إستخلاص أنها من الدرجة الثانية و أن نموذج Langmuir يختبر الأنسب لتمثيل نتائج إمتزازنا بمعامل إرتباط يقدر ب: 0.997.

**الكلمات المفتاحية:** الفحم المنشط، المغنطيسية، الإمتزاز، ملوث، الفصل المغناطيسي، كسب الزيتون، النمذجة، الإسترجاع.

## Résumé :

Ce travail a pour objectif principal l'étude de la mise en œuvre d'une nouvelle technique d'amélioration des performances d'un charbon actif de valorisation, dans le but de faciliter sa récupération après adsorption d'un polluant organique, le bleu de méthylène, par une simple séparation magnétique en utilisant un aimant.

L'étude de l'influence de certains paramètres sur la calcination, l'activation et l'imprégnation magnétique tels que la température de pyrolyse, le pH du milieu, la nature du précurseur carboné imprégné, la durée de l'imprégnation, le rapport traceur magnétique/ matière première, la nature de l'agent magnétisant..., nous a permis d'obtenir un taux de séparation magnétique supérieur à 99%, pour le charbon fabriqué avec une imprégnation pendant 48 heures, des grignons d'olives mis dans une solution d'oxyde de fer à un rapport de 0.25 mmol/g, avec du HCl à 12M comme solvant, et activé à 800°C pendant 250min.

Enfin, la modélisation de la cinétique d'adsorption et des isothermes nous a permis de déduire qu'elle est de second ordre et que le modèle de Langmuir est le modèle le plus plausible pour nos résultats avec un coefficient de corrélation de 0.997.

**Mots clés :** Charbon actif, magnétisme, adsorption, polluant, séparation magnétique, activation thermique, valorisation, modélisation.

## Abstract:

The main purpose of this work is the study of the implementation of a new technique for improving performances of an activated carbon, prepared from natural waste products, in order to facilitate its recovery after adsorption of an organic pollutant, methylene blue, by a simple magnetic separation using a magnet.

The study of the influence of some parameters on the carbonization, activation and magnetic impregnation such as pyrolysis temperature, pH of the solution, the nature of the impregnated carbon precursor, the duration of the impregnation, the magnetic tracer/raw material ratio... allowed us to obtain a magnetic separation rate that exceeds 99 % for the coal produced with a 48 hours impregnation of the olive stones in an iron oxide solution at a ratio of 0.25 mmol / g , with HCl 12M as solvent, and activated at 800°C for 220min.

Finally, the modeling of adsorption kinetics and isotherms has been carried out, and the data have been well fitted by a pseudo-second-order equation. The Langmuir model was the most plausible model for our results with a correlation coefficient of 0.997.

**Keywords:** Activated carbon, magnetism, adsorption, pollutant, magnetic separation, thermal activation, recovery, olive stones.