

7/04

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche
Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Biotechnologies Environnementale et Génie
des procédés (BIOGEP)

Mémoire du Projet de Fin d'Etude
Pour l'obtention du Diplôme d'ingénieur d'état en Génie de
l'environnement

Elimination de la métribuzine sur charbon électro-activé

Dirigé par :

Dr LOUNICI Hakim
Mme KITOUS Louiza

Etudié par :

HAMADOU Hanane

2003-2004

Soutenu devant le Jury composé de :

Pr MAMERI Nabil
Dr.Ing DROUICHE Madani
Mme YAHAOUI Ouerdia
Dr LOUNICI Hakim
Mme KITOUS Louiza

Président
Examinateur
Examinatrice
Promoteur
Promotrice

اهدف من هذه ادرسة هو تحسين امكانيات امتزاز فحم المنشط اتخلص من المبيدات الموجودة في المياه السطحية هذه الطريقة تسمى الالكتروتشنيظ التي تعتمد عاي تطبيق الطاقة الكهروكيميائية و الامتزاز عاي الفحم المنشط. من بين العوامل المؤثرة التي درسناها هي شدة التيار الكهروكيميائي المستعمل, التركيز الاولي المتربوزين و كتلة الفحم المنشط. بفضل هذه للطريقة تمكنا من تحسين مدى الامتزاز الى 33% اذا ما قارناها بالطريقة الكلاسيكية مع تطبيق شدة التيار تساوي -200mV/Ecs

كلمات المفاتيح

الفحم المنشط, الامتزاز المبيدات, المتربوزين, التيار الكهروكيميائي, الالكتروتشنيظ

Résumé :

Ce travail a pour objectif l'étude de la mise en œuvre d'une nouvelle technique d'amélioration des performances de la cinétique et de l'efficacité d'adsorption d'un charbon actif en grain, pour éliminer des pesticides présents dans les eaux de surface ; ce qu'on appelle l'électroactivation. Cette dernière est basée sur deux procédés ; l'application d'un potentiel électrochimique sur un charbon actif en grain, et l'adsorption de la métribuzine sur le charbon électroactivé.

L'influence de certains paramètres que nous avons étudié est l'intensité du potentiel électrochimique appliqué, la concentration initiale en métribuzine, ainsi la teneur en CAG.

Grâce au phénomène d'électroactivation, nous avons pu améliorer les performances de la capacité d'adsorption environ de 33% par rapport au procédé classique et ce pour un potentiel électrochimique de -200mV/Ecs.

Mots clés : Charbon actif en grain, pesticide, métribuzine, adsorption, électroactivation, potentiel électrochimique.

Abstract:

This work aims at the study of the implementation of a new technique of improvement of the performances of the kinetics and effectiveness of adsorption of an activated carbon in grain, to eliminate from the pesticides present in water of surface ; what is called the electroactivation. The latter is based on two process; the application of an electrochemical potential on an activated carbon in grain, and the adsorption of the métribuzine on électroactivé coal. The influence of certain parameters which we studied is the intensity of the electrochemical potential applied, the initial concentration in métribuzine, thus the content of CAG. Thanks to the phenomenon of electroactivation, we could improve the performances of the capacity of adsorption approximately of 33% compared to the traditional process and this for an electrochemical potential of -200mV/Ecs.

Key word: Activated carbon in grain, pesticide, métribuzine, adsorption, electroactivation, electrochemical potential.

Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Biotechnologies du département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je tiens particulièrement à remercier :

Mr le Professeur N. MAMERI pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire des Biotechnologies de l'Ecole Nationale Polytechnique, qu'il trouve ici toute ma reconnaissance.

Je tiens également à remercier vivement mes promoteurs Mr H. LOUNICI et Mme L. KITOUS pour avoir accepté de me diriger, pour leur soutien, leur aide et pour avoir été tout au long de cette étude. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect et gratitude.

Je remercie vivement Melle A. CHEIKH pour l'aide inestimable qu'elle m'a apportée tout au long de cette étude.

J'adresse également mes remerciements au Pr. N. MAMERI pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Mes remerciements vont à : Mme. O. YAHIAOUI et Mr. M. DEROUCHE qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je remercie Mr S. GHERRAK responsable de la bibliothèque des sciences fondamentales pour son aide, ses encouragements et ses conseils qui m'a apporté tout au long de ma formation.

Je remercie sincèrement mes amies Khaoula, Khadidja, Asma, Meriem ainsi Chefiria pour leurs aide et soutien.

Et enfin, mes plus vifs remerciements vont à tous les membres du Laboratoire des Biotechnologies et l'environnement qui sont très nombreux et avec beaucoup de gentillesse ont su m'apporter beaucoup d'aide.

HANANE

Dédicace

Pour mon père et ma mère

Pour mes deux sœurs : Doha et Amina

Pour mon frère : Hichem

Pour toutes personnes qui me sont chères

Tableau N°I.1 : Persistence de certains pesticides dans le sol.

Tableau N°I.2 : Persistence de certains pesticides des eaux de rivières.

Tableau N°II.1 : Les principales propriétés de l'Alumine activée.

Tableau N°II.2 : les Principales propriétés typiques du charbon actif

Tableau N°III.1 : Caractéristiques de quelques charbons actifs.

Tableau N°IV.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et chimique

Tableau N°V. 2: Solubilité de la métribuzine dans quelques solvants

Tableau N°V.3 : Caractéristiques physico-chimiques de charbon actif en grain utilisé.

Tableau N°V.4 : Matériels utilisés.

Listes des figures



Figure N°IV: Les étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.

Figure N°V.1 : Schéma de la cellule d'électroactivation.

Figure N°V.2 : Courbe d'étalonnage de la métribuzine.

Figure N°VI.1 : Influence du potentiel d'électroactivation sur la cinétique de d'adsorption de la métribuzine (Met)

Figure N°VI.2 : Influence du potentiel d'activation sur la capacité d'adsorption.

Figure N°VI.3: Amélioration de la capacité d'adsorption de la métribuzine sur CAG.

Figure N°VI.4 : Influence du temps d'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine

Figure N°VI.5 : Influence du temps d'électroactivation sur la capacité d'adsorption du charbon électroactivé pour un temps de dégradation de 30min.

Figure N°VI.6.a: Influence de la concentration du charbon sur la cinétique de d'adsorption de la métribuzine sur un charbon actif non électroactivé.

Figure N°VI.6.b : Influence de la concentration du charbon sur la cinétique d'adsorption de Met sur un charbon électroactivé.

Figure N°VI.7.a: Influence de l'électroactivation de CAG sur la cinétique d'adsorption de Met sur un charbon électroactivé à une masse de CAG = 3g/l

Figure N°VI.7.b: Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de Met sur un charbon électroactivé à une masse de CAG = 5g/l.

Figure N°VI.7.c : Influence de l'électroactivation de CAG sur la cinétique d'adsorption de Met sur un charbon électroactivé à une masse de CAG = 10g/l

Figure N°VI.8.a : Evolution de la cinétique d'adsorption de Met sur CAG électroactivé en fonction de la teneur en Met.

Figure N°VI.8.b: Evolution de la cinétique d'adsorption de Met sur CAG électroactivé en fonction de la teneur en Met.

Figure N°VI.9.a: Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de Met à une teneur de Met à 300mg/l

Figure N°VI.9.b : Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de Met à une teneur de Met à 150mg/l

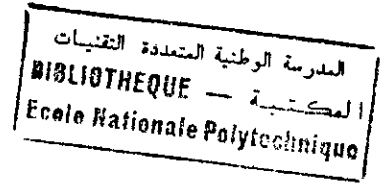
Figure N°VI.9.c: Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de Met à une teneur de Met à 100mg/l

Figure N°VI.10: Influence de la teneur en KCL sur la cinétique d'adsorption de Met

Figure N°IV.11: Influence de la teneur en sel Na_2SO_4 sur la cinétique d'adsorption de Met sur CAG.

Figure N°VI.12: Influence de la teneur en sel NaCL sur la cinétique d'adsorption de Met sur CAG.

Liste d'abréviation



CAG : Charbon actif en grain.

Met : Métribuzine.

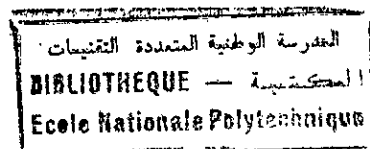
ξ : Potentiel zéta.

Ecs : Electrode calorimètre saturée.

q : Capacité d'adsorption.

q_m : Capacité d'adsorption ultime.

C_e : Concentration à l'équilibre.



SOMMAIRE

Chapitre I Les Pesticides

<i>Introduction</i>	1
I.1 DEFINITION ET HISTORIQUE	4
I.2.CLASSIFICATION DES PESTICIDES	4
I.2.1. Les insecticides	4
I.2.2. Les herbicides	5
I.2.3. Les fongicides	5
I.3. DANGERS DES PESTICIDES	5
I.3.1. Effets indésirables sur l'homme	5
I.3.2. Effets engendrés par les pesticides sur les organismes aquatiques	5
I.4. MODES DE POLLUTION DES EAUX PAR LES RESIDUS DE PESTICIDES	6
I.4. a. Pollution ponctuelles	6
Pollutions accidentelles	6
Pollutions chroniques	6
I.4.b. Pollutions diffuses	6
Pollution par voie atmosphérique	6
Pollution par ruissellement	7
Pollution par infiltration	7
I.5. TOXICITE DES PESTICIDES	7
I.6. TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES PESTICIDES DANS L'EAU POTABILISABLE	8
I.6.1.Oxydation	8
I.6.2.Rétention.....	8
I.6.3. La photolyse par U.V.....	9

I.6.4. Adsorption	9
I.7. LES NORMES	9
I.8. PERSISTANCE DES PESTICIDES.....	10
I.9. La métribuzine	10

Chapitre II. Les adsorbants

II.1. CLASSIFICATION DES ADSORBANTS	13
II.1.1. Les adsorbants poreux et non poreux	13
*Les adsorbants non poreux	13
* Les adsorbants poreux	13
II.1.2. Les adsorbants spécifiques et non spécifiques.....	13
* Les adsorbants non spécifiques	13
*Les adsorbants spécifiques positifs	13
* les adsorbants spécifiques négatifs	13
II.2. PRINCIPAUX TYPES D'ADSORBANTS.....	14
II.2.1. Terre de traitement des huiles	14
*Les terres naturelles	14
*Les terres activées	14
II.2.2 Alumine activée.....	14
II.2.3. Silica-gel	15
II.2.4. Tamis moléculaires	15
II.2.5. Charbon actif	15
II.3. FACTEURS GENERAUX DE CARACTERISATION.....	16
II.3.1. Surface spécifique	16
II.3.2. Distribution de taille des grains	16
II.3.3. Distribution de taille des pores	17
II.3.4. Potentiel zêta	17

Chapitre III. Le charbon actif

III.1. DEFINITION.....	18
III.2. FABRICATION DU CHARBON ACTIF	18

III.2.1. La carbonisation	18
III.2.2. L'activation du charbon	19
III.2.2.1. L'activation physique	19
III.2.2.2. L'activation chimique	19
III.3. LES CARACTERISTIQUES DU CHARBON ACTIF.....	19
III.3.1. Structure	19
III.3.2. Porosité	19
III.3.2.1. Les macropores	19
III.3.2.2. Les mésopores	19
III.3.2.3. Les micropores	19
III.4. DIFFERENTS TYPES DE CHARBON ACTIF.....	19
III.5. Régénération	19
III.5.1. Régénération thermique des charbons actifs.....	21
III.5.2. Régénération à la vapeur d'eau.....	22
III.5.3. Régénération par effet joule	22
III.5.4. Régénération à pression réduite.....	22
III.5.5. Régénération par infrarouge	22

Chapitre IV L'ADSORPTION ET L'ENERGIE ELECTRIQUE DANS LES TRAITEMENTS DES EAUX

IV.1. DEFINITION.....	23
IV.2. TYPES D'ADSORPTION	23
IV.2.1. Adsorption physique ou physisorption (adsorption non spécifique)	23
IV.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption (adsorption spécifique).....	23
IV.3. LES FACTEURS QUI INFLUENT SUR L'ADSORPTION....	24
IV.3.1. Nature et caractéristique de l'adsorbât	24
IV.3.2. Nature du solvant	25
IV.3.3. Les facteurs physiques.....	25
* Température.....	25
*PH.....	25
*Forme des pores	25
*Volatilité	25

IV.3.4. Les caractéristiques hydrodynamique de l'échange.....	25
IV.3.5. Nature et caractéristique de l'adsorbant	25
IV.4. EQUILIBRE D'ADSORPTION.....	26
IV.4.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir	26
IV.4.2. Isotherme d'adsorption de Freundli.....	27
IV.4.3. Isotherme d'adsorption de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	27
IV.5. PHENOMENE D'ADSORPTION.....	28
IV. 6. L'ELECTRICITE DANS LES TECHNIQUES DE DEPOLLUTION.	
VI.6.1. Electrodialyse.....	29
VI.6.2. Electroflottation	29
IV.6.3. Electrochloration	30
IV.6.4. Electrophorèse	30
IV.6.5. Electrogoagulation	30
IV.6.6. Electrosorption	30
IV.6.7. Electroactivation.....	30

Chapitre V : Protocol expérimental

V.1 Carateristique des produits utilisés.....	32
V.1.1 Propriétés physico-chimiques de l'adsorbât.....	32
V.1.2 Propriétés physico-chimiques de l'adsorbant : le CAG.....	33
V.2 Montage expérimental d'électroactivation de charbon actif en grain.....	34
V.2.1 Methodologie de travail.....	36
V.3 Montage expérimental pour l'étude de la cinétique d'adsorption.....	37
V.4 Méthode d'analyse de la métribuzine.....	37
V.5 Determinacion de la courbe d'étalonnage.....	38

Chapitre VI : Résultats et discussions

VI.1 Etude de l'influence du potentiel électrique.....	39
VI.2 Etude de l'influence du temps d'activation.....	42
VI.3 Etude de l'influence de la teneur en charbon électroactivé.....	45
VI.3.a Influence de la teneur en CAG en absence d'une électroactivation.....	45
VI.3.b Influence de la teneur en CAG électroactivé.....	46
VI.4 Etude de l'influence de la charge en métribuzine.....	50
VI.5 Etude de l'influence de la salinité sur le phénomène d'électroactivation..	58
VI.5.1 Influence du KCl.....	58
VI.5.2 Influence du Na ₂ SO ₄	58
VI.5.3 Influence du NaCl.....	59
Conclusion.....	62

Introduction

De toute les substances nécessaires à la vie telle que nous la connaissons sur terre, l'eau est de loin la plus importante, la plus admirable et l'homme en a besoin, non seulement, à titre de boissons vitale, mais aussi source d'énergie, moyen de transport et d'irrigation.

De tout les temps l'eau a été utilisée par l'homme. Les villes et les industries s'approvisionnent et rejettent leurs déchets dans les mêmes cours d'eau, ce qui par conséquent a donné naissance à sa pollution.

On note ces dernières années une augmentation constante de la pollution des eaux, surtout celle causée par les pesticides, engendrant par conséquent chez l'homme des maladies souvent cancérigènes.

Pour pallier ce problème, différents procédés ont été utilisés, telles que l'oxydation, la photolyse par les rayons ultraviolets, l'adsorption sur divers adsorbants ainsi que la dégradation microbienne.

Par ailleurs, le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation qu'elle apporte, ont amené les industriels et les chercheurs, à préconiser dans beaucoup de cas, l'utilisation des procédés électrolytiques pour le traitement des eaux. En effet, l'utilisation d'une énergie électrique dans ces procédés permet de traiter une eau sans être obligé de l'enrichir en d'autres éléments chimiques indésirables.

Notre travail consiste à la mise en œuvre d'une nouvelle technique d'amélioration des performances de la cinétique et l'efficacité d'adsorption d'un charbon actif en grain, pour éliminer des pesticides présent dans des eaux synthétiques ; ce qu'on appelle l'électroactivation. Cette dernière est basée sur deux procédés : l'application d'un potentiel électrique sur un CAG, et l'adsorption de la métribuzine, sur le charbon électroactivé.

Les essais d'adsorption sur le charbon ainsi électroactivé ont réalisées avec une molécule témoin qui est la métribuzine, molécule qui d'après la littérature est l'une des difficiles à éliminer.

Nous consacrons le premier chapitre de notre étude à un rappel détaillé sur les pesticides : leurs origines, la nécessité de leur emploi et les conséquence de leur utilisation excessive sur l'homme ainsi les différentes techniques élaborés pour l'élimination des pesticides présentent dans les eaux de surfaces.

Dans les deux chapitres suivants, nous présentons les différents adsorbants utilisés dans les procédés de traitement des eaux, leurs classifications et caractéristiques physico-chimiques, ainsi nous présentons un rappel détailler sur les charbons actifs : les méthodes de fabrication des charbons actif, leur principales caractéristiques ainsi les différentes méthodes de régénération des adsorbants en particulier le CAG.

Au cours du dernier chapitre, seront présentés le phénomène d'adsorption et l'application de l'énergie électrique dans le domaine de traitement des eaux mettant l'accent sur le procédé d'électroactivation.

La première partie expérimentale consiste en la détermination des caractéristiques physico-chimiques du couple adsorbât – adsorbant.

En seconde partie expérimentale, nous étudierons, sur une eau chargée en pesticides, l'influence du potentiel sur l'efficacité d'adsorption.

En fin nous étudierons en présence du potentiel choisi précédemment l'influence de certains paramètres comme la concentration initiale de la métribuzine, la teneur en CAG mise en jeu, la présence de la salinité dans le milieu d'électroactivation.

En fin nous étudierons en présence du potentiel choisi précédemment l'influence de certains paramètres comme la concentration initiale de la métribuzine, la teneur en CAG mise en jeu, la présence de la salinité dans le milieu d'électroactivation.

Chapitre I: les pesticides

Les Pesticides

Les pesticides sont devenus le « mal nécessaire » de notre époque, l'agriculture moderne ne peut plus s'en passer, leur utilisation à grande échelle et parfois abusive a engendré une pollution inquiétante de l'environnement leur toxicité peut s'exercer sur les organismes cibles (insectes, mauvaises herbes.....) mais aussi sur des organismes non cibles (mammifères, poissons). (Boussahel, 2001).

I.1 DEFINITION ET HISTORIQUE

Le terme de pesticide a pour origine le mot anglais " pest " qui désigne tout animal ou plante (virus, bactérie, champignon, mollusque, insecte, rongeur...) susceptible d'être nuisible à l'homme et son environnement. (Derrache, 1986).

Les pesticides sont des produits phytosanitaires, naturels ou synthétiques, destinés à la lutte antiparasitaire visant des organismes animaux et végétaux. Ils sont utilisés dans les domaines d'agriculture, de la santé, de l'hygiène et de la sylviculture (Tomlin, 1997).

Nous pouvons également définir un produit phytosanitaire, à l'exclusion des produits pharmaceutiques et vétérinaires comme étant une substance capable d'éliminer les êtres vivants, animaux ou végétaux, qui sont nuisibles à l'homme de manière directe ou indirecte (Encyclopedia Universalis, 1999)

La FAO (Food and Agriculture Organisation) définit comme pesticide toute substance ou tout mélange de substances destinées à prévenir, détruire ou combattre tout élément nuisible y compris tout vecteur de maladie humaine ou animale, mettant en péril ou perturbant de quelque façon que ce soit la production, le stockage, le transport ou la commercialisation d'aliments pour animaux pour lutter contre les insectes, arachnides ou autres nuisibles présents dans leur organismes ou leur corps (OMS, 1994).

I.2. CLASSIFICATION DES PESTICIDES :

Les pesticides sont habituellement regroupés par classes selon leurs propriétés. Trois grandes familles importantes existent aujourd'hui :

- ▶ Les insecticides destinés à éliminer les insectes nuisibles,
- ▶ Les fongicides, actifs sur les champignons,
- ▶ Les herbicides qui ciblent les herbes indésirables pour les cultures (Brun et al, 2003).

I.2.1. Les insecticides :

C'est le plus grand groupe de pesticides, il se divise en plusieurs familles :

- ▶ Insecticides organochlorés,
- ▶ Insecticides organophosphorés,
- ▶ Les carbamates,
- ▶ Pyrèthre et pyrèthrinoides.

I.2.2. Les herbicides :

Les herbicides sont classés selon leur type d'action :

- ▶ Les triazines
- ▶ Les amidés
- ▶ Les uréthanes

I.2.3. Les fongicides :

Parmi les plus toxiques, on retrouve la carboxine et les triazines. (Perrin et Schar, 1995)

I.3. DANGERS DES PESTICIDES :

I.3.1. Effets indésirables sur l'homme :

L'homme et les animaux en général, absorbent les pesticides et leurs dégradés via la nourriture ou l'eau d'alimentation, via l'air respiré ou au travers de leur peau. Les produits de dégradation des produits phytosanitaires peuvent être aussi toxiques, ou même plus toxiques, que la molécule d'origine. On constate une bioaccumulation de ces produits dans les chaînes alimentaires. Une petite concentration dans l'eau peut aussi conduire à une forte concentration dans les tissus graisseux des carnivores et donc des consommateurs en général.

Chaque année, il est estimé que 3 millions d'empoisonnement ont lieu. Les agriculteurs et les ouvriers qui préparent les mélanges et réalisent les traitements risquent plus que le reste de la population d'être atteints par contact de la peau ou par inhalation. (Brun et al, 2003)

I.3.2. Effets engendrés par les pesticides sur les organismes aquatiques :

Le danger des pesticides vient de par leur vocation même : ce sont des molécules synthétisées pour altérer les fonctions indispensables des organismes vivants. Malgré leur " spécificité " (herbicides, insecticides...), ils sont susceptibles d'être toxiques vis-à-vis d'organismes non ciblés (Van derverf, 1997).

Les eaux brutes utilisées dans de nombreuses unités de distribution d'eau potable présentent des traces fréquentes de contamination par les produits phytosanitaires et leurs métabolites.

Le transfert des pesticides vers les eaux dépend :

- ▶ des saisons et des modalités d'utilisation,
- ▶ de leur solubilité dans l'eau,
- ▶ de leur dégradabilité,
- ▶ des conditions climatiques,
- ▶ et des caractéristiques des sols.

En raison de la toxicité élevée des pesticides, il est indispensable que tout traitement phytosanitaire soit au préalable très soigneusement étudié.

L'efficacité de l'action toxique d'un produit, tout comme sa capacité à atteindre un certain stade de l'organisme cible, sont largement fonction de sa **persistance** dans le milieu,

et donc des processus et de la vitesse de sa dégradation. La vie animale toute entière se trouve ainsi menacée, même l'homme peut être touché. (Brun *et al*, 2003).

Les produits de consommation tels que les fruits et les légumes représentent plus de 90% des risques d'adsorption des pesticides. Dans l'environnement, des concentrations anormales de pesticides ou de produits apparentés sont observées dans les ressources en eau. Certains pesticides peuvent s'accumuler dans les tissus des organismes aquatiques. Une eau extrêmement polluée par des pesticides peut être responsable de la stérilisation des cours d'eau (baisse du taux d'éclosion des oeufs) et de la disparition des poissons. (Brun *et al*, 2003)

I.4. MODES DE POLLUTION DES EAUX PAR LES RESIDUS DE PESTICIDES:

D'une manière générale, les résidus de pesticides peuvent se retrouver dans l'eau, de deux manière différentes : ponctuelle ou diffuse.

I.4. a. Pollution ponctuelles

Pollutions accidentelles :

Ce type de pollution est dû en général :

- ▶ à des erreurs de manipulations ;
- ▶ à la difficulté de manipulation des produits et des matériels avant et après le traitement ;
- ▶ à la maîtrise insuffisante de la gestion des emballages, quand cette gestion n'est pas inexistante ;
- ▶ Aux négligences liées à une méconnaissances des risques.

Pollutions chroniques :

Certaines pratiques répétées sont à l'origine de contaminations ponctuelles chroniques, comme la vidange des fonds de cuves dans la cour de la ferme, l'enfouissement ou l'incinération des emballages en un même lieu.

I.4.b. Pollutions diffuses

Ce type de pollutions liées aux traitements en plein champs peuvent se produire selon trois modes : par voie atmosphérique, par ruissellement, ou encore par infiltration.

Pollution par voie atmosphérique :

En règle générale, le traitement des pesticides est effectué en plein air. Une fraction des quantités épandues peut alors manquer sa cible et être entraînée hors champ par voie aérienne.

Certains pesticides ont une volatilité relativement élevée, causant leur évaporation plus ou moins rapide après leur application, et se trouvent dispersés dans l'atmosphère. Par conséquent, les pesticides se retrouvent jusqu'à des régions éloignées du lieu d'application. (Poissant et Kopivnjak, 1996).

Pollution par ruissellement :

Contrairement au mode de diffusion précédent, le ruissellement constitue un mode de pollution direct des eaux de surfaces par les pesticides.

Le ruissellement entraîne les produits phytosanitaires essentiellement sous trois formes :

- ▶ par dissolution,
- ▶ sous forme d'émulsion,
- ▶ adsorbés sur des particules du sol qui constituent dans l'eau des matières en suspension. (AFEE, 1980).

Pollution par infiltration :

Le mécanisme élémentaire mis en jeu au cours de la diffusion par infiltration est celui de la pénétration, dans le sol et le sous sol, de substances entraînées par l'eau. En profondeur, les phénomènes de dégradation (biologique notamment) deviennent souvent faibles et le délai de transfert au travers de la zone non saturée et alors un facteur principal de retard de contamination de l'eau souterraine. L'absence de certains produits dans des nappes relativement profondes ne signifie pas forcément l'absence de contamination du sous-sol mais peut être due au fait que les produits infiltrés ne les ont pas encore atteints (Van Derverf, 1997).

I.5. TOXICITE DES PESTICIDES :

Il n'est généralement pas possible de faire en sorte que l'action des pesticides utilisés se limite aux seuls objectifs de lutte, par suite de la complexité du milieu naturel et des multiples interactions entre les organismes nuisibles visés, l'écosystème dans lequel ils évoluent et l'homme. Il a été constaté depuis longtemps, par exemple, que l'emploi inconsidéré de certains insecticides est susceptible d'entraîner des effets secondaires graves sur l'environnement (Brun et al, 2003).

Nous pouvons distinguer deux formes de toxicité : toxicité à court terme et toxicité à long terme. Dans le premier cas les effets sont immédiats :

- ▶ mort pour des doses dites létales (toxicité aigue).
- ▶ troubles, maladies, lésions pour des doses sublétales (toxicité subaiguë).

Dans le deuxième cas, les effets sont beaucoup moins contrôlables d'autant plus qu'il est difficile d'effectuer des études sur les êtres humains. Pour les animaux, par contre, de nombreux pesticides sont mis en cause pour leurs effets cancérigènes, tératogènes et mutagènes.

Les paramètres essentiels dont on doit tenir compte, concernant la toxicité d'un pesticide sont :

Limite maximale de Résidus (LMR) : concentration en résidus la plus élevée légalement acceptable pour que les denrées restent commercialisables. Elle s'exprime en mg/kg (ou en p.p.m).

Il existe pour chaque produit des LMR nationale et des LMR internationale qui sont utilisées lors des échanges internationaux de denrées.

Dose Létale 50 (DL 50): dose d'une substance provoquant la mort de 50% d'un lot d'animaux d'expérience. Elle s'exprime en milligramme ou en gramme par kilogramme (mg/kg ou en g/kg) de poids vif de l'animal.

Dose journalière Acceptable (DJA) : quantité de produit pouvant être quotidiennement adsorbé au cours d'une vie d'homme sans manifestation d'effets secondaires. (En mg/kg de poids corporel).

Dose Sans Effet (DES) : dose la plus élevée d'un produit qui ne provoque aucun effet décelable chez les animaux à expérimentation. Elle s'exprime en mg/kg (OMS, 1991).

I.6. TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES PESTICIDES DANS L'EAU POTABILISABLE :

Parmi les différents procédés de potabilisation seuls l'oxydation, l'adsorption et la rétention constituent les méthodes les plus efficaces de traitement des pesticides.

I.6.1.Oxydation :

Seule l'oxydation à l'ozone actuellement est efficace pour traiter les pesticides. Son efficacité est variable suivant la famille de pesticides considérée : très efficace sur les organophosphorés, efficace mais lente sur les triazines et peu efficace sur les organochlorés ou les acétamides.

Le couplage avec le peroxyde d'hydrogène facilite l'oxydation. Des triazines notamment. Mais les réactions d'ozonation entraînent la formation de sous produits d'oxydation qui sont considérés, comme de pesticides, et à ce titre devront respecter les normes de 0.5µg/1 pour la totalité des substances recherchées par conséquent, le seul traitement des pesticides par ozonation n'est pas envisageable. (Detoc, 1998).

I.6.2.Rétention :

Ce sont les techniques utilisant les membranes qui permettent de retenir efficacement les pesticides et leurs sous-produits dans les eaux à potabiliser. L'élimination des pesticides dépend de la nature de la membrane, de la solubilité des substances, de leurs interactions avec les membranes (mécanisme de répulsion électrostatique), de leur taille (poids et diamètre moléculaires) et de leur structure moléculaire. Les caractéristiques physico-chimiques, haut poids moléculaire (>300g/M) et faible solubilité dans l'eau, favorisent des taux d'abattement élevés. (Detoc, 1998).

La nature du matériau de la membrane (polyamide, amine, acétate de cellulose) influence le mécanisme de rétention. La rétention d'une molécule donnée (poids moléculaire, diamètre moléculaire) correspond à la fraction des pores dont le diamètre est plus petit que la molécule à éliminer. Les taux de rétention varient pour certains pesticides entre 70 et 95%.

La rétention d'une molécule est fonction de plusieurs paramètres : sa taille, sa masse molaire, sa structure. La structure de la molécule et l'encombrement stérique qui en résulte

jouent un rôle prépondérant. Le diuron et l'isoproturon, par exemple, sont des grosses molécules, de masses élevées et de structures quasiment linéaires (faible encombrement stérique), elles sont donc moins bien retenues et celles que soient les membranes utilisées.

Pour exemple la nanofiltration, le principe de cette technique est de concentrer des solutions macromoléculaires en ne laissant passer au travers de la membrane que le solvant et les solutés de faibles masses moléculaires. Le diamètre de ces membranes est de l'ordre des nanomètres. Elle est considérée à la fois comme une barrière physique pour les matières particulaires et chimiques pour les molécules de masse molaire supérieur à 200g/moles. Les nanofiltres n'éliminent pas complètement les pesticides. La performance de la nanofiltration dépend de plusieurs facteurs et imposerait l'étude de toutes les familles de pesticides sur les différents types de membranes. Par sécurité et pour garantir en tout temps la norme de 0,1 µg/L pour toutes molécules phytosanitaires, un traitement supplémentaire (la filtration sur CAG) est préconisé.

L'un des avantages de la nanofiltration sera alors de diminuer de 20 fois la fréquence de régénération des CAG (baisse le coût de la maintenance). (Brun *et al*, 2003).

I.6.3. La photolyse par U.V :

C'est une technique trop sélective, elle s'effectue dans une chambre de contact cylindrique équipée d'une lampe U.V. Elle ne s'applique que pour la dégradation de certains pesticides et des eaux par turbides très faiblement contaminée et qui ont subi des traitement préliminaires, car pour avoir des rendements d'élimination importants, elle demande une forte consommation d'énergie. De plus il y a risque de formation de sous-produits plus toxiques que le pesticide lui même. (Bourgine *et al*, 1997).

I.6.4. Adsorption :

Le principe de l'adsorption repose sur l'accumulation à la surface ou à l'intérieur du charbon des molécules contenues dans l'eau à traiter grâce à des interactions physiques et chimiques liées aux fonctions de surface du charbon.

L'efficacité de ces mécanismes dépendra donc du type de charbon utilisé et de la nature des pesticides à traiter. (Detoc, 1998)

I.7. LES NORMES :

Etant donné le rôle important que peuvent jouer les pesticides dans l'augmentation du rendement agricole et l'effet qu'ils peuvent causer lorsqu'ils sont en surdose, une dose journalière admissible leur a été fixée, elle permet d'évaluer la quantité maximale de résidu de pesticide que peut absorber un être humain et cela que ce soit dans les aliments ou dans l'eau potable. Les DJA sont fixées par des Normes OMS/FAO.

Pour chaque pesticide une DJA est fixée selon les connaissances toxicologiques disponibles.

Les DJA sont régulièrement révisées selon l'évolution des connaissances relatives à la toxicité des différents pesticides.

Pour les eaux destinées à la consommation humaine. Les normes européennes prescrivent une LMR de pesticide.

- ▶ de 0.1 µg/l pour chaque substance à l'exception des substances suivantes : de l'Aldrine, de la dieldrine, de heptachlore et de epoxyde d'heptachlore qui est de 0.03 µg/l
- ▶ de 0.5 µg/l pour le total des pesticides mesurés. (Jacquin et Bittiner, 1998).

I.8. PERSISTANCE DES PESTICIDES :

Il a été constaté depuis quelques décennies que certains pesticides très employés – en particulier la plupart des insecticides organochlorés – présentent une remarquable stabilité dans le temps. Leur composition chimique reste inchangée. Ils peuvent être stockés, à des doses sublétales, par les organismes vivants, et sont ainsi susceptibles d'être progressivement accumulés et concentrés tout au long des chaînes alimentaires (Brun *et al*, 2003).

La persistance d'un pesticide dans l'environnement après son application au cours d'un traitement dépend de la nature de la molécule chimique qui le compose. : Les pesticides organochlorés sont connus pour être très persistants. La vitesse de disparition, ou le degré de persistance d'un produit phytosanitaire, dépend d'un certain nombre de facteurs qui peuvent être :

- **mécaniques** (pluie, vent) ou physiques (tension de vapeur, solubilité dans l'eau ou les lipides, phénomènes d'adsorption...);
 - **chimiques** (hydrolyse, oxydation, réduction, irradiation solaire...);
 - **biologiques** (action des micro-organismes dans le sol, réactions enzymatiques dans les végétaux dans le cas des produits endothérapie...).
- (AFEE, 1980).

La disparition des pesticides de leur domaine d'application initial s'explique par deux phénomènes :

- **dégradation des pesticides** : la voie microbienne est la plus courante. La courbe de disparition de nombreux pesticides est souvent du premier ordre, ce qui signifie que le taux initial de disparition tend à diminuer avec le temps.
- **adsorption par le sol** : des pesticides fraîchement appliqués, pour la première fois, peuvent ne pas être fortement absorbés par le sol. Par conséquent, il y a un plus grand risque de perte par lixiviation ou par ruissellement. La sorption de ces composés augmente de façon assez significative avec le temps, surtout pour certains types de composés tels que les herbicides triaziniques, qui se « lient » au sol (OMS, 1991).

Ainsi, tout traitement phytosanitaire doit respecter deux impératifs parfaitement contradictoires :

- ▶ d'une part, une notable **persistance de l'action du pesticide** utilisé est nécessaire pour obtenir un contrôle efficace et durable de l'organisme nuisible visé;
- ▶ il est d'autre part, tout aussi indispensable, pour éviter les risques d'effets cumulatifs évoqués plus haut, que ce produit perde rapidement la plus grande partie de sa toxicité (Brun *et al*, 2003).

Le tableau n°I.2 nous montre la persistance de certains pesticides des eaux de rivières

Le tableau suivant nous montre la persistance de quelques insecticides et herbicides dans le sol.

Tableau N°I.1 : Persistance de certains pesticides dans le sol. (AFEE, 1980)

Insecticides	Durée dans le sol	Herbicides	Durée dans le sol
DDT	4 à 30 ans	Polorant	1 à 2 ans
Dialdrine	5 à 25 ans	Limuron	8 à 14 mois
Lindane	3 à 10 ans	Atrazine	10 à 12 mois
Heptachlore	3 à 5 ans	Almazine	10 à 12 mois
Aldrine	2 à 3 ans	Fenuron	8 à 10 mois
Endosulfan	2 mois à 2 ans	Molinuron	3 à 10 mois
Parbaryl	4 à 6 mois	Diclobenit	6 mois
Parathion	3 à 6 mois		
Texaphene	2 mois		
Malathion	1 à 2 semaines		

I.9.La métribuzine :

La métribuzine (C₈H₁₄N₄O_S) est un herbicide de la famille des triazines, employé pour lutter contre les mauvaises herbes qui parasitent diverses cultures agricoles.

Cette substance est la matière active de l'herbicide SENCOR®, elle représente 70% du poids total du produit commercial et se présente sous forme d'un solide cristallin blanc avec légère odeur de soufre. Son nom chimique selon l'International Union of pure and Applied Chemistry (IUPAC) est 4-Amino-tert-butyl-6-méthylthio-3-triazine 1.2.4-one-5, sa formule est : (Bayer© AG, 1990)

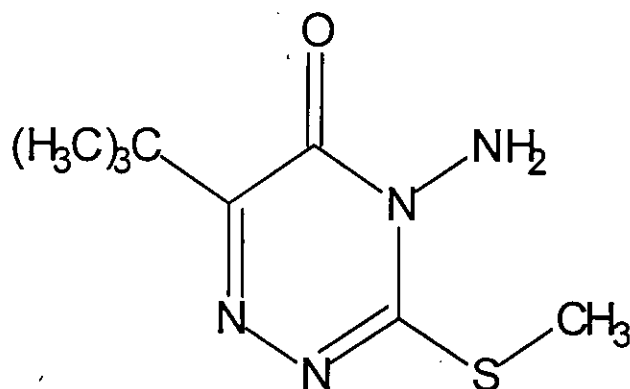


Tableau n^oI.2: Persistencee de certains pesticides des eaux de rivières. (AFEE, 1980).
Les chiffres donnés expriment le pourcentage de composé initial trouvé

COMPOSE	SEMAINE				
	1	2	3	4	5
ORGANOCHLORANES					
Lindane	100	100	100	100	100
Heptachlore	100	25	0	0	0
Aldrine	100	100	80	40	20
Endosulfane	100	30	5	0	0
Dialdrine	100	100	100	100	100
DDE	100	100	100	100	100
DDT	100	100	100	100	100
DDD	100	100	100	100	100
Chlordane	100	86	86	86	86
ORGANOPHOSPHORES					
Parathion	100	50	30	5	0
Methyl parathion	100	25	10	0	0
Malathion	90	25	10	0	0
Diethion	100	90	75	50	50
Trithion	100	0	0	0	0
Fenthion	0	50	10	0	0
Dimethoate	100	100	85	75	50
Merphos	80	0	0	0	0
CARBAMATES					
Sevin	90	0	0	0	0
Fenion	80	20	0	0	0
Metacyl	100	10	0	0	0
Mononuron	80	20	0	0	0

Chapitre II: les adsorbants

Les Adsorbants

L'utilisation des adsorbants dans différents domaines doit son importance à leur structure et leur état de surface. La séparation et la purification des gaz et des solutions par un procédé d'adsorption est ainsi une opération largement utilisée.

Parmi les procédés les plus utilisés en traitement des eaux, l'adsorption occupe une place privilégiée pour l'élimination des substances responsables de la coloration des eaux de surface, des goûts et des odeurs. (Edeline, 1996).

II.1. CLASSIFICATION DES ADSORBANTS :

Si plusieurs classifications ont été proposées, il semble que deux paramètres déterminent leur efficacité : la porosité et la spécificité. On retrouve donc deux types de classifications :

II.1.1. Les adsorbants poreux et non poreux :

*Les adsorbants non poreux :

Généralement de surface spécifique entre 0.1 et 1 m²/g ; ils sont obtenus soit par précipitation sous forme de dépôts cristallins de BaSO₄ ou par combustion ménagée de substances organiques donnant des noirs de carbones finement divisés.

* Les adsorbants poreux :

L'efficacité maximale d'une opération mettant en jeu un adsorbant nécessite une surface spécifique disponible de l'ordre de quelques centaines à quelques milliers de m²/g. Ces adsorbants peuvent se présenter sous forme de granulés de tablettes ou billes doués d'une porosité suffisante. Les pores étant les espaces vides entre les particules, leurs dimensions seront fonction de la dimension des grains et de leur tassement.

II.1.2. Les adsorbants spécifiques et non spécifiques.

Cette classification se fait selon la nature chimique de la surface. En effet, l'introduction de groupements fonctionnels appropriés à la surface du solide peut en changer les propriétés sorptives. On distingue :

* Les adsorbants non spécifiques :

Leur surface ne présente ni groupement fonctionnel ni ion échangeable. Exemple : les noirs de carbones, les polymères.....

*Les adsorbants spécifiques positifs :

Ils sont composés de groupements OH à caractère acide sur leur surface, c'est le cas du gel de silice (SiO₂.nH₂O).

* les adsorbants spécifiques négatifs :

Ils présentent des groupements d'atomes chargés négativement à leur surface. (Chitour, 1992).

II.2. PRINCIPAUX TYPES D'ADSORBANTS :

Les adsorbants utilisés industriellement se présente sous formes solides généralement poreux, en granulés ou en poudre (Whuittier, 1972), les différents types d'adsorbants qui peuvent être utilisés sont

II.2.1. Terre de traitement des huiles :

Ces adsorbants sont utilisés dans le traitement de finissage des huiles qui permet d'améliorer leurs qualités de différentes manières : décoloration, élimination des produits aisément oxydables, neutralisation (pour les huiles raffinées à l'acide), etc.

On distingue les terres naturelles et les terres activées :

* Les terres naturelles :

Appelées terres à foulon, sont des argiles naturelles (attapulgites, certaines montmorillonites ou des bauxites) possédant un pouvoir décolorant, une fois séchées jusqu'à un degré d'humidité convenable, qui dépend de leur nature. Ils sont surtout utilisés en percolation et sont régénérées par grillage des matières adsorbées en présence d'un grand excès d'air.

* Les terres activées :

Sont des argiles de la famille des montmorillonites auxquelles on fait subir un traitement à l'acide (sulfurique ou chlorhydrique), ce traitement permet en particulier d'éliminer les sels alcalins et alcalinoterreux et confère à ces argiles sur leur pouvoir absorbant.

L'argile est également un excellent adsorbant, dont les propriétés de rétention sont bien connues en agriculture. Elle fixe à la surface de ses microcristaux. (Edeline, 1996).

II.2.2. Alumine activée :

L'alumine activée est obtenue par la déshydratation partielle de certaines alumines par voie thermique. Elle est produite par un traitement thermique à partir de la bauxite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$). Sa surface est fortement polaire et a un caractère acide et basique, du fait du caractère amphotère du métal.

Elle est habituellement utilisées comme desséchant, et pour fixer les détergents, mais est fortement concurrencée par les tamis moléculaire. (Edeline, 1996)

Ses principales propriétés sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau n°II.1 : Les principales propriétés de l'Alumine activée. (Wuithier, 1972)

Taille des particules	De 0,8 à 12 mm
Masse volumique globale	$\varphi_s \cong 1 \text{ g/cm}^3$
Chaleur spécifique	0,21
Volume des pores	$0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$
Surface spécifique	$290 \text{ m}^2/\text{g}$
Diamètre moyen des pores	48 Å

Cet adsorbant est stable jusqu'à 500° C ; sa régénération se fait par voie thermique entre 200 et 250° C. Il est surtout utilisé pour le séchage dynamique des gaz. La chaleur d'adsorption de l'eau est d'environ 1 240 cal /mole. (Wuithier, 1972).

II.2.3. Silica-gel :

On l'obtient par neutralisation d'une solution de silicate de soude par un acide minéral dilué. Il se forme un gel qui est ensuite lavé pour le débarrasser des sels minéraux formés au cours de la neutralisation, puis desséché et grillé. Le produit obtenu contient 92 % de silice, 6 % d'eau et 2 % de sels minéraux résiduels, et se présente sous forme de grains translucides. (Wuithier, 1972).

Le silica-gel est stable jusqu'à 400°C. On le régénère entre 120 et 250°C. Il est principalement utilisé pour le séchage dynamique de l'air et des gaz. C'est lui qui, parmi les adsorbants examinés ici, adsorbe le plus d'eau dans la région des pressions moyennes. Il adsorbe moins les hydrocarbures que le charbon actif, mais peut les séparer plus sélectivement (comme c'est le cas pour les mélanges éthanes-éthylènes). (Wuithier, 1972).

II.2.4. Tamis moléculaires :

Ce sont des cristaux poreux de silico-aluminates alcalins ou alcalino-terreux. Leur système cristallin est tel qu'après élimination de leur eau de cristallisation, à température élevée, il conserve une structure constituée par un réseau de cavités de même diamètre reliées entre elles par des pores de taille uniforme. Le diamètre effectif des pores varie, suivant le type de tamis (il existe actuellement cinq commerciaux entre 3 et 10 angström. (Wuithier, 1972).

II.2.5. Charbon actif :

Il est le plus ancien adsorbant fabriqué. C'est un adsorbant riche en carbone, préparé à haute température. Il est utilisé dans l'élimination des polluants organiques dissous, dans la purification du CO₂ et des gaz industriels ainsi que dans l'élimination des goûts et des odeurs. (Hazourli et al, 1996).

Cet adsorbant peut être préparé à partir d'un certain nombre de matières premières dont les principales sont aujourd'hui les coquilles de noix et le charbon. Le traitement s'effectue thermiquement en l'absence d'air. Dans le cas du charbon, il est suivi d'une activation par la vapeur d'eau à haute température. Cette activation peut également se faire en remplaçant la vapeur d'eau par du chlorure de zinc, du chlorure de magnésium ou de l'acide phosphorique.

Leurs propriétés sont les suivantes :

Tableau n°II.2 : les Principales propriétés typiques du charbon actif. (Wuithier, 1972)

Taille des particules	De 1 à 6 mm
Masse volumique globale	$\rho_s \cong 0,7 \text{ g/cm}^3$
Chaleur spécifique	0,3
Volume des pores	$0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$
Surface spécifique	$1000 \text{ m}^2/\text{g}$
Diamètre moyen des pores	24 Å

La température d'utilisation ne doit pas dépasser 150°C (en particulier, au cours de leur régénération par la vapeur d'eau).

Le charbon actif est un bon adsorbant pour les hydrocarbures et les matières organiques en général. Il est surtout utilisé pour la récupération des solvants et l'a été pour la séparation éthane-éthylène par hypersorption. (Chitour, 1992).

Les hydrolysats de réactifs coagulants utilisés dans le traitement des eaux possèdent aussi un pouvoir adsorbant non négligeable envers beaucoup de corps organiques et notamment les hydrocarbures. Mais sauf dans des conditions plus particulière l'expérience a montré que s'il fallait faire face à un problème ou l'adsorption devait jouer un rôle important le corps adsorbant le mieux approprié et le plus économique reste le charbon actif. (Cyril et Gomella, 1987).

II.3.FACTEURS GENERAUX DE CARACTERISATION :

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométrique comme suit :

- Surface spécifique.
- Distribution des tailles des grains.
- Distribution de taille des pores.
- potentiel Zêta. (Desjardin, 1997)

II.3.1.Surface spécifique :

La surface spécifique d'un adsorbant est sa caractéristique la plus importante, c'est la surface offerte par les pores d'un gramme de solide (Wuithier, 1972). C'est une mesure de la capacité d'adsorption de l'adsorbant, elle est en générale exprimée en m^2/g . La méthode la plus courante pour mesurer la surface est basée sur le phénomène d'adsorption. (Desjardin, 1997).

La capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. (Le Cloirec, 2003)

La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 k) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules. Connaissant le diamètre d'une molécule et donc sa surface, et en déduit la surface d'adsorption. (Grévilot, 2004).

II.3.2. Distribution de taille des grains :

Elle détermine les facteurs technologiques tels que la perte de charge lors de l'écoulement du fluide à travers les adsorbants. Un bon contact et une perte de charge minimale nécessitent une granulométrie fine.

La taille des grains conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide) et la perte de charge à travers le lit. (Grévillet, 2004).

II.3.3. Distribution de taille des pores :

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption, car elle détermine la facilité d'accès au site interne d'adsorption, cet accès se faisant par un mécanisme de diffusion.

En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que le diamètre du pore soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption. (Le Cloirec, 2003).

II.3.4. Potentiel zêta :

L'immersion d'un solide dans un liquide conduit à l'existence d'une double couche de charges électriques superficielles à la surface du solide et de charges de signe opposé (contre ions) du côté de la solution.

La répartition des ions en solution peut être représentée par le mode de STERN. Elle s'effectue entre :

- 1 Une couche monomoléculaire compacte liée au solide, appelée couche de HELHOTZ ou de STERN.
- 2 Une couche diffuse appelée couche de GOUY.

L'évolution du potentiel zêta en fonction de l'éloignement de la particule est linéaire dans la couche compacte et exponentielle dans la couche diffuse.

Le potentiel zêta (ξ) ou potentiel électrocinétique est la valeur du potentiel (ξ) dans le plan qui sépare la couche fixe de la couche mobile. La valeur du potentiel zêta est fonction de la nature des charges superficielles à la surface du solide, donc de la nature des groupements fonctionnels et le sens du mouvement des particules dans la cellule de mesure dépend du signe de la charge. (Desjardins, 1997). Il permet de déterminer le signe et l'importance de la charge portée par les particules d'adsorbant. (Giry et al, 1998).

Chapitre III: Le charbon actif

Le charbon actif

III.1. DEFINITION :

Le conseil européen des fédérations de l'industrie chimique (dit CEFIC) donne des charbons actifs la définition suivante : « ce sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne .Ces matériaux issus d'un procédé industriel peuvent adsorber une large variété de substances, c'est à dire qu'ils sont capables de fixer des molécules sur une surface interne ; ils sont en conséquence appelés adsorbants » (Pavie, 1987).

Le charbon actif a tout d'abord était utilisé pour améliorer les qualités organoleptiques d'une eau en éliminant les matières organiques responsables des mauvais goûts et odeurs, ainsi que les couleurs. Avec l'accroissement de la pollution, son emploi s'est étendue à l'élimination de nombreux polluants tels que les phénols, les hydrocarbures, les pesticides, les détergents, les colorants solubles, solvants chlorés et même certains métaux lourds (Robert, 1997).

En traitement des eaux, on utilise presque exclusivement le charbon actif comme adsorbant. Toutes proportions gardées, c'est un matériau économique qui permet d'éliminer une grande quantité de polluant.

Le charbon actif est vendu en poudre et en grain, il élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les laissant s'accumuler à sa surface. C'est pourquoi une grande surface par unité de volume et une forme poreuse sont considérées comme caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant. (Desjardins, 1997).

III.2. FABRICATION DU CHARBON ACTIF :

Cet adsorbant peut être préparé à partir de très nombreux corps combinés : bois, pâte à papier, résidus ligneux, os, houille, charbon bitumeux, lignite, tourbe, la coque de noix de coco. (Grévilot, 2004).

La fabrication de charbon actif comprend en général deux étapes :

III.2.1. La carbonisation :

Est un procédé qui consiste en un chauffage lent de la matière première du charbon actif (substance organique) qui altère sa structure moléculaire, en effet, au cours de cette opération, des éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre et plus généralement, tous les produits volatiles et les matières minérales sont éliminées sous une forme gazeuse suite à leur décomposition par pyrolyse.

Le produit obtenu, appelé « carbonat » ou « semi-coke », est un charbon dans lequel les atomes de carbones se trouvent organisés en couches graphitiques dont l'arrangement n'est pas régulier, laissant entre eux pores, vides et interstices remplis de « carbones désorganisés » provenant de la décomposition puis du dépôt de substances

goudronneuses. Cette situation diminue et limite la surface poreuse et explique la faible capacité d'adsorption de ce charbon.

L'opération suivante consistera donc à éliminer ces dépôts afin de développer la porosité et donc la capacité d'adsorption du charbon. (San Miquel, 2001).

III.2.2. L'activation du charbon :

Elle peut se réaliser par deux méthodes différentes, physique et chimique :

III.2.2.1 L'activation physique :

La plus grande partie de la surface adsorbante est située dans les pores engendrés par l'activation du charbon actif. Il va sans dire que le type d'impuretés adsorbées dépend de la grosseur des pores. Ainsi, certaines molécules ne peuvent pas être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur grosseur. On peut procéder à l'activation du charbon obtenu à partir des matières premières à l'aide d'un traitement à la vapeur (750°C à 950°C).

Ce traitement a pour but principal de brûler les résidus situés à l'intérieur des pores et d'élargir ces derniers, un tel traitement ainsi, permet d'obtenir des surfaces spécifiques de l'ordre de 2500m²/g. en pratique toute fois, il n'est pas souhaitable d'augmenter la surface spécifique au delà de 15000m²/g, car on crée alors des pores trop petits et, par conséquent, inutilisables. (Desjardins, 1997).

III.2.2 L'activation chimique :

Cette méthode consiste en premier lieu à imprégner le précurseur organique d'une substance chimique, telle que ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, K₂S ou KCNS. Cette opération est suivie par la carbonisation (contrairement au cas précédent où la carbonisation a précédé l'activation physique) qui permettra d'obtenir un produit possédant les propriétés d'un bon charbon actif. Par la suite, il s'agira d'effectuer un lavage qui aura pour but l'élimination des traces de l'agent activant resté dans les pores. Le produit sera alors prêt à être utilisé. (San Miquel, 2001).

D'une manière générale, l'activation d'un adsorbant consiste en l'élimination par un traitement chimique et physique (thermique), de substance bloquant une partie des pores, ou d'une partie de l'adsorbant lui même, créant ainsi de nouveaux pores : dans tous les cas, la surface de l'adsorbant est considérablement augmentée. (Wuithier, 1972).

III.3. LES CARACTERISTIQUES DU CHARBON ACTIF

III.3.1. Structure :

Différentes études structurelles que l'unité de base de charbon se rapproche de celle du graphite, chaque microcristal comprend un empilement de quelques feuillets cristallins ayant la structure du graphite pure. (San Miquel, 2001).

La structure particulière du charbon actif à savoir sa surface spécifique très élevée, lui procure sa propriété particulière d'adsorbant, comme il peut être fabriqué à partir des matières premières différentes. Ces matières premières et le procédé de fabrication ont

une influence primordiale sur la structure du charbon actif, et par conséquent sur ses performances d'adsorption. (Pinker, 1998).

III.3.2. Porosité :

La porosité du charbon actif est développée par oxydation ménagère. Les pores résultants sont classés selon les recommandations L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en trois catégories sur la base de leur rayon (Eckenfelder, 1982).

III.3.2.1. Les macropores :

Ils constituent les pores les plus nombreux du charbon actif, leur diamètre est supérieur à 50nm, ce qui fait qu'ils n'ont pas un rôle important dans l'adsorption. En effet ils jouent un rôle de couloir au passage des molécules vers les mésopores et les micropores. (Mc Kay, 1991).

III.3.2.2. Les mésopores :

Dont le diamètre est situé entre 2 et 50 nm, leur surface spécifique varie de 20 à 70 m² /g, ils jouent un rôle négligeable dans l'adsorption mais non dans la cinétique, car ce sont les spores d'accès de micropores.

III-3-2-3- Les micropores :

Ils constituent généralement la plus grande part de la surface interne des charbons actifs, ils présentent entre 90 et 95% de cette surface. La surface spécifique peut atteindre 600 à 3200 m²/g, ce qui implique que l'adsorption se fait principalement à leur niveau. (Mc Kay, 1991).

Cette porosité est intéressante lorsque les produits à éliminer sont de petites tailles tel que : les détergents, les chlorophénols, les hydrocarbures halogénés (Eckenfelder, 1982).

III.4. DIFFERENTS TYPES DE CHARBON ACTIF :

Le charbon actif peut être fabriqué à partir de divers matériaux : le charbon, la lignite, le bois, les noix de coco, la tourbe, les grignons d'olive, les coquilles d'amandes.

Ces matières premières et le procédé de fabrication ont une influence primordiale sur la structure du charbon actif et par conséquent sur ses propriétés spécifiques. (Pinker, 1989).

Le tableau suivant nous résume les principales caractéristiques de quelques charbons actifs les plus utilisés. (Eckenfelder, 1982).

III.5. REGENERATION :

L'élimination des pesticides en vue de la production d'eau potable peut s'effectuer par adsorption sur le charbon actif. La variabilité de la qualité d'eau brute (tant par nature des micropolluants que par leur concentration relative) réduit la durée de vie des charbons actifs en grain (efficacité de l'adsorption des pesticides sur le charbon actif). Donc la durée de vie du lit de charbon actif pour la plus part des applications en eaux potables est limitée et il y a lieu d'envisager soit son remplissage soit sa régénération. La régénération du charbon actif ou la réactivation avant réutilisation est une pratique courante dans le domaine du traitement de l'eau potable. (Mc Kay, 1991).

Tableau N°III.1 Caractéristiques de quelques charbons actifs. (Eckenfelder, 1982).

	ICI Idrodarco (3000) lignite	Calgon Bitumineux Retrosorb 300 (8x30)	Westvaco Bitumineux Nuchar WVL8x (30)	Witco (517) (12x30) Bitumineux
Surface spécifique (m ² /g)BET	600-650	950-1050	1000	1050
Densité Apparente	0.43	0.48	0.48	0.48
Densité réelle	2	2.1	2.1	2.1
Dimension des grains (mm)	0.8-0.9	0.8-0.9	0.85-1.05	0.89
Indice d'iode	650	900	950	1000
Cendres%	**	8	7.5	0.5
Humidité	**	2	2	1
Coefficient D'uniformité	1.7	<1.9	<1.8	1.44

Il existe différentes méthodes de régénération des charbons actifs, on va citer quelques méthodes :

III.5.1. Régénération thermique des charbons actifs :

La réactivation thermique induit l'enlèvement du charbon de l'adsorbent et son traitement thermique, dans un four spécial, jusqu'à environ 800°C. Le processus implique quatre étapes principales : le séchage du charbon afin d'en éliminer l'eau, l'évaporation thermique jusqu'à 250°C qui provoque la désorption physique des matières organiques les plus volatiles, la formation de charbon entre 200 et 750°C par pyrolyse et carbonisation des matières organiques non volatiles suivie par la gazéification du carbone aux environs de 800°C. Cette dernière phase est l'étape la plus importante dont l'objectif est de procéder à une gazéification sélective sans détruire la structure du charbon actif. Si ceci n'est pas effectué correctement, il peut en résulter des pertes importantes du charbon et en une altération de sa structure poreuse.

Un traitement approprié des fumées du four est nécessaire pour assurer la destruction complète des matières organiques volatiles désorbées. (Mc Kay, 1991).

III.5.2. Régénération à la vapeur d'eau :

La régénération à la vapeur d'eau est la solution la plus couramment utilisée dans le cas du traitement des solvants. Elle consiste à faire passer de la vapeur surchauffée entre 105 et 140 °C au travers du garnissage puis à condenser l'ensemble et à séparer l'eau et le solvant qui doivent être bien sûr immiscibles. L'adsorbent est ensuite refroidi et séché avant réutilisation de vapeur comprise entre 3 et 14 Kg.Kg⁻¹ de COV récupéré.

Cette régénération par la vapeur d'eau peut présenter quelques difficultés :

- ▶ son utilisation ne peut s'effectuer que pour des fluides immiscibles.
- ▶ il est souvent nécessaire de traiter l'eau de condensation qui solubilise toujours un peu de solvant.
- ▶ une décomposition des solvants chlorés est possible impliquant quelques problèmes de corrosion et de solubilisation dans l'eau. Il convient d'une possible polymérisation avec certains solvants comme le styrène.

III.5.3. Régénération par effet joule :

Le matériau est utilisé comme une résistance électrique est chauffé par un courant électrique alternatif, ce qui implique une intensité dans l'adsorbant et donc un chauffage par effet joule. Ce type de régénération s'applique généralement bien aux tissus et aux feutres de carbone activé ou aux graphites poreux expansés présentés sous la forme de monolithes. Après saturation, le filtre est chauffé par effet joule et désorbé, poussé par un fluide inerte du type diazote, est envoyé dans un piège à froid. Les solvants sont alors condensés et peuvent être récupérés pour être éventuellement recyclés.

Un calcul économique du fonctionnement d'une telle unité, basé sur les bilans massiques et thermiques, donne un prix de revient du solvant récupéré du même ordre de grandeur que ceux trouvés pour la régénération vapeur.

III.5.4. Régénération à pression réduite :

Une régénération, qui pourrait être qualifiée de douce, consiste à mettre le filtre en dépression. Cette réduction de pression va déplacer les équilibres solvant-solide et permettre de récupérer les polluants désorbés après condensation dans un piège à froid. L'opération peut être accélérée par un léger chauffage du matériau de l'ordre de 40 à 50°C.

Cette technologie ne s'applique qu'à des composés organiques très volatils et/ou très peu retenus sur le matériau poreux, c'est à dire lorsque l'énergie de désorption est faible. (Le Cloirec, 2003).

III-5-5- Régénération par infrarouge

Une autre technique possible pour désorber les polluants saturant des adsorbants est de chauffer ces derniers directement par infrarouge. Cette technique a été utilisée avec succès sur des zéolithes hydrophobes saturées en composés organiques volatils tels que des solvants de peinture. Dans le même type d'application, on trouve le chauffage de tissus de carbone activé. (Le Cloirec, 2003).

Chapitre IV: l'adsorption et l'énergie électrique dans les traitements des eaux

L'adsorption.

IV.1. DEFINITION :

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 attirer les molécules de gaz ou de liquide situé au voisinage immédiat de l'interface, ce sont des forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface. Et ce phénomène est appelé Adsorption.

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase gazeuse ou liquide vers la surface du matériau adsorbant à laquelle l'adsorbat a tendance à se lier (Chitour, 1992).

IV.2. TYPES D'ADSORPTION :

Lorsqu'un gaz se fixe sur une surface solide il peut s'établir deux types de liaisons, d'où on distingue deux types d'adsorption :

IV.2.1. Adsorption physique ou physisorption (adsorption non spécifique) :

Ce type d'adsorption est du aux liaisons de type « Van Der Waals » de même type que celle qui assurent la cohésion des liquides, lesquelles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaire entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles, sans modification des charges chimiques. Dans ce cas l'adsorbant (solide) généralement retient tout les gaz, il n'y a pas de spécificité (Chitour, 1992).

L'équilibre s'établit rapidement entre la phase gazeuse et la phase solide pour un système maintenu à pression et température basse constante. Une augmentation de la pression provoque la formation progressive de plusieurs couches moléculaires superposées.

L'adsorption est un phénomène exothermique et la chaleur d'adsorption peut être considérée comme une mesure quantitative de la force d'adsorption et de la stabilité des liaisons qui se forment entre les molécules adsorbées et la surface du solide. L'adsorption s'effectue en monocouches et multicouches, elle est due à de faibles énergies mises en jeu : de l'ordre de quelques kcal/mole (2 à 6 kcal/mole). (Edeline, 1996).

IV.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption (adsorption spécifique) :

C'est le résultat des liaisons chimiques entre le solide et la substance adsorbée. Les forces d'adhésion dans ce cas sont assez grandes par rapport aux forces de Van

Der Waals, et le processus est généralement irréversible, il n'y a donc pas de désorption.

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 entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant, les interactions chimiques sont monocouches et de forte énergie supérieur à 40 kJ/mol. (Cardot, 1999).

Le tableau suivant résume les différences principales entre les deux types d'adsorption :

Tableau N°IV.1: Comparaison entre l'adsorption physique et chimique (Chitour, 1992).

Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaisons de Van Der Waals	Liaisons chimiques
La désorption est facile	La désorption est difficile
La température du processus est relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât.	La température du processus est plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât.
L'individualité des molécules est conservée.	Destruction de l'individualité des molécules
Adsorption exothermique (5 kJ/mol)	Adsorption exothermique (3 à 4 kcal/mol)
Cinétique très rapide	Cinétique très lente
Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche
Processus non spécifique	Processus spécifique

IV.3. LES FACTEURS QUI INFLUENT SUR L'ADSORPTION :

IV.3.1. Nature et caractéristique de l'adsorbât :

La concentration de l'adsorbât joue un rôle important sur l'adsorption, Une concentration forte (supérieurs à 0,5g/m³) 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).

En effet, pour une concentration initiale donnée de soluté, 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).

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), 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).

IV.3.2. Nature du solvant :

Un grand nombre d'expérience 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, 1992).

IV.3.3. Les facteurs physiques :

* Température :

A pression constante, la quantité adsorbée décroît quand la température augmente, l'élévation de celle-ci peut libérer l'adsorbant : désorption

En règle générale, l'augmentation de la température abaissera seulement le taux de saturation, mais également l'efficacité, et en outre, elle agit sur le point de rupture qui devient prononcé, quand la température s'élève.

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

Le pH a une influence considérable sur le phénomène d'adsorption. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. (Edeline, 1992).

*Forme des pores :

La surface active exprimée en mètre carré par gramme (m^2 / g) d'un charbon n'est pas le seul paramètre favorable à l'adsorption.

Le mauvais comportement de certains charbons particulièrement à base de noix de coco, autorise quelques hypothèses sur la forme des pores. Le charbon à base de noix de coco offre une structure tubulaire qui ne favorise pas la pénétration des grosses molécules. (Chitour, 1992).

*Volatilité :

Les substances volatiles sont plus difficilement adsorbées que les moins volatiles. (Edeline, 1996).

IV.3.4. Les caractéristiques hydrodynamique de l'échange :

La vitesse relative entre les deux phases solide et liquide, ainsi que le temps de contact et le débit du fluide influent d'une manière considérable sur le phénomène d'adsorption (Robert, 1997).

IV.3.5. Nature et caractéristique de l'adsorbant : (Edeline, 1996).

En règle générale les solides polaires, tel que l'alumine et le silica-gel adsorbent préférentiellement d'autre corps polaires. Ce sont des adsorbants énergiques avec l'eau et les alcools. Les solides non polaires, adsorbent de préférence des substances non polaires

En général, la capacité d'adsorption augmente lorsque :

- La surface spécifique de l'adsorbant augmente.

- ▶ La concentration du soluté adsorbable augmente.
- ▶ Le poids moléculaire du soluté diminue.

IV.4. EQUILIBRE D'ADSORPTION:

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre (Eckenfelder, 1982). Il s'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbât fixées et celles restées libre dans la phase liquide. Ce processus d'adsorption est décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption pour une température donnée. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide (C_e) et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant (Q_e): (Cardot, 1999). On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante.

Pour se faire, on introduit des quantités connues de charbon actif dans des volumes d'eau à traiter, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle d'impureté en solution.

$$M = (C_0 - C) V \quad (1)$$

C_0 : Concentration initiale d'impuretés (mg/l)

C : Concentration finale d'impuretés

V : Volume de solution (L)

M : Masse d'impuretés adsorbées (mg).

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de (M/m) en fonction de C , m étant la masse du charbon actif utilisée.

Les 3 isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich et de B.E.T. (Desjardins, 1997).

IV.4.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir : (Desjardins, 1997).

L'isotherme de Langmuir, proposé en 1918, repose sur les hypothèses ci-dessous :

- ▶ Il existe plusieurs sites d'adsorption sur la surface du charbon actif,
- ▶ Chacun de ses sites peut adsorber une seule molécule, par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par le charbon actif,
- ▶ Chacun de ses sites a la même affinité pour les impuretés en solution,
- ▶ L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.
- ▶ Les molécules n'interagissent pas entre elles.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$q = q_m \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_m : capacité d'adsorption ultime (mg/g).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/g).

b : fonction de la température et de l'enthalpie d'adsorption d'une molécule de soluté.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (q_m) et la constante de Langmuir $K_d = 1/b$.

$$C_e/q = K_d/q_m + C_e/q_m \quad (3)$$

IV.4.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich :

L'isotherme d'adsorption, présentée en 1926. (Desjardins, 1997). Les hypothèses de cette relation sont que l'adsorption est de nature physique et qu'il n'y a pas interaction entre les molécules adsorbées. En général, même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées. Elle représente bien l'adsorption de composés dilués dans le solvant, ce qui est le cas des pesticides dans l'eau. (Pekin, 1998).

L'équation de l'isotherme de Freundlich est la suivante :

$$X/M = Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

X : quantité d'adsorbat.

M : masse d'adsorbant.

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon à l'équilibre.

K_f, n : constante caractéristique du charbon actif.

C_e : concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre

L'utilisation des logarithmes décimaux permettent d'obtenir une forme linéarisée de l'équation comme suit : (Cardot, 1999).

$$\text{Log } Q_e = \text{log } K_f + 1/n \text{ log } C_e. \quad (5)$$

La constante *K_f* définit la capacité du charbon actif quant *C_e* est égale à 1.

IV.4.3. Isotherme d'adsorption de Brunauer-Emmett-Teller (BET) : (Desjardins, 1997).

L'isotherme BET, proposé en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous :

- ▶ Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant,
- ▶ Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant,
- ▶ Chaque site est indépendant des sites voisins,
- ▶ L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation reteint les couches successives suivants.

L'équation de l'isotherme de BET est la suivante :

$$N = Q_M A C_e / (C_s - C_e)[1 + (A-1) C_e / C_s]$$

Telque :

N: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g ou mol/g).

Q_m: Capacité ultime d'adsorption (mg/g ou mol/g).

C_e: Concentration de la matière dissoute à l'équilibre (mg/l ou mol/l).

C_s: Concentration de la matière dissoute à l'état de saturation (mg/l ou mol/l).

A: Constante dépendante du couple : adsorbant- adsorbât.

IV.5. PHENOMENE D'ADSORPTION :

*Cinétiques et forces d'adsorption :

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif dénommé adsorbant. Ce processus comporte plusieurs étapes (Cardot, 1999):

Etape 1 : transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers l'intérieure, très rapide.

Etape 2 : déplacement de l'eau liée jusqu'au contact charbon, rapide.

Etape 3 : diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration, lente.

Etape 4 : adsorption dans une micropore, très rapide.

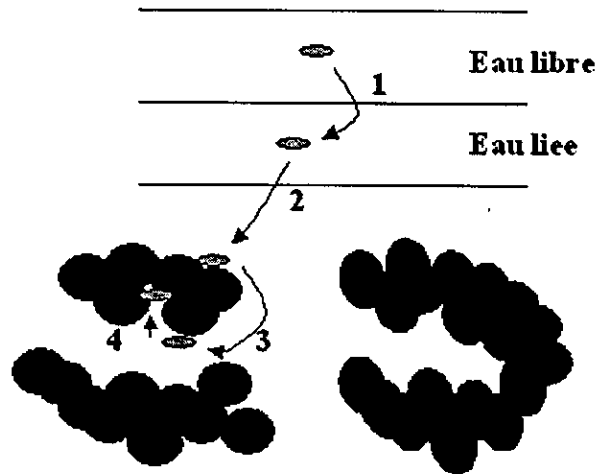


Figure IV.1 : Les étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption. (Cardot, 1999).

L'élimination des micropores polluants organiques et de matière organique, est l'enjeu majeur de l'emploi du charbon actif en grain. Les pesticides et les composés rapides sont les principaux micropolluants organiques. Dans le cas de ces molécules, seuls les phénomènes physico-chimiques d'adsorption sont mis en jeu. L'efficacité d'un charbon dépend de sa nature, des caractéristiques du micropolluant. (Taille, solubilité) et des conditions hydriques de filtration (Cardot, 1999).

La qualité d'un effluent traité par adsorption dépend de la qualité des eaux à traiter et des caractéristiques du charbon actif utilisé. Il est donc essentiel, lorsque on veut prévoir les résultats d'un traitement par charbon actif, de procéder à des essais de laboratoire (Desjardins, 1997).

IV. 6. L'ELECTRICITE DANS LES TECHNIQUES DE DEPOLLUTION

Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie a permis un développement important des techniques électriques de traitement des eaux. De ce fait, plusieurs méthodes électrochimiques sont applicables pour la décoloration des eaux.

VI.6.1. Electrodialyse :

L'électrodialyse est une technique séparative mettant en jeu des membranes perméables aux ions dont la force de transfert est le champ électrique.

L'électrodialyse se base sur le fait qu'elle permet d'éliminer ou de concentrer des électrolytes d'un milieu donné. Elle met en œuvre des membranes échangeuses d'ion par application d'un champ électrique.

L'électrodialyse comporte plusieurs compartiments séparés alternativement par des membranes cationiques (MEC) et anioniques (MEA). Les compartiments extrêmes constituent les électrodes. En appliquant une différence de potentiel aux bornes du générateur, les anions migrent vers l'anode en traversant les MEA et les cations migrent vers la cathode traversant les compartiments extrêmes constituent les électrodes. Les solutions contenue dans le compartiment de dilution ou Diluât s'appauvrit ainsi en ions tandis que le compartiment Concentrât va augmenter sa teneur en ions. (Rodier, 1984).

VI.6.2. Electroflottation :

L'électroflottation est la génération de fines bulles d'air qui se fait par électrolyse de l'eau au moyen d'électrodes alimentées en courant à basse tension (environ 10V). Les gaz produits sont en général d'hydrogène H_2 et l'oxygène O_2 sur des électrodes qui sont en général inertes (graphite, acier inoxydable, titane.....). Les dimensions des bulles sont très faibles (entre 20 et 40 μ m).

L'électroflottation s'applique dans le traitement des eaux industrielles polluées. Il s'agit donc de technique qui est concurrente ou complémentaire de la décantation, centrifugation et de la flottation.

Elle est d'une efficacité particulièrement remarquable pour les eaux chargées en produits insolubles (solides ou liquides) qui ont une densité très voisine de celle de l'eau et qui sont hydrophobes naturellement.

On pourra donc l'utiliser pour :

- ▶ Les huiles insolubles finement dispersées (peinture par exemple).
- ▶ Des solides hydrophobes.
- ▶ Des solides fibreux de fines dimensions que l'on peut facilement rendre hydrophobes (fibres cellulose, amiante, textiles, fibres de verre, ext.)

IV.6.3. Electrochloration :

Ce procédé consiste à former un agent bactéricide par électrolyse d'halogénure et plus spécialement de chlorure, cette technique s'applique bien sur tout particulièrement à l'eau de mer.

IV.6.4. Electrophorèse :

Fondamentalement toute séparation électrophorétique résulte de la possibilité de faire migrer les espèces à des vitesses différentes sous l'action d'un champ électrique dans un électrolyte. Le support de migration peut être une feuille de papier imprégnée dans une solution tampon et immergée à ses deux extrémités dans un bac contenant la solution tampon.

Pour l'identification des différentes espèces on pulvérise une solution spécifique aux espèces qu'on veut séparer.

IV.6.5. Electrogoagulation :

L'électrogoagulation est un procédé de traitement d'effluents liquides, basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit en fait de faire passer un courant continu entre des plaques (en aluminium ou en fer) pour générer, in situ, les cations métalliques. (Lewandwski, 1977).

IV.6.6. Electrosorption :

L'électrosorption est un phénomène de surface caractérisé par une adsorption en solution dans lesquelles, la quantité de produits adsorbée dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant ou bien c'est une adsorption en présence d'un voltage. Les études d'électrosorption permettent de contrôler le potentiel à l'interface adsorbant/adsorbât. (Lounici, 2002).

IV.6.7. Electroactivation :

C'est une méthode nouvelle dans le domaine de traitement électrochimique des eaux et une technique mise en point par notre laboratoire, elle est toujours à l'échelle expérimentale, peu de publications qui ont fait mention de l'emploi de cette méthode. D'ailleurs ce procédé est l'objet de notre travail.

Cette méthode consiste à appliquer un potentiel électrique sur l'adsorbant avant la mise en contact avec la matière qu'on veut éliminer (l'adsorbât) de façon à agir sur, ou améliorer les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant de manière considérable, et augmenter ou diminuer la capacité d'adsorption.

En 2002, Lounici *et al*, étudièrent l'élimination des ions fluorures par l'alumine électroactivée utilisant une cellule d'électroactivation. Ils arrivent à améliorer l'efficacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine électroactivée de 71% en appliquant un potentiel électrique de +100mV/Ecs sur l'alumine activée pendant 2 heures comparativement à une adsorption classique. Ils arrivent aussi à augmenter la capacité d'adsorption de 70% quand le pH du milieu passe de 11 à un pH de 5.5 en présence

toujours d'un potentiel électrique de +100mV/Ecs, et ils finirent par conclure que la capacité d'adsorption diminue de 23%, dans le cas d'une électroactivation à -100mV/Ecs, ce qui permet de régénérer l'alumine activée.

Chapitre V: Protocole expérimental

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Dans cette partie, nous présentons la description des produits et matériels utilisés tout au long de notre travail, ainsi que la conception de la cellule d'électroactivation, le dispositif expérimental et mode opératoire pour la réalisation de ce projet.

V.1 Caractéristique des produits utilisés :

On détermine les propriétés physico-chimiques du couple adsorbant-adsorbant c'est à dire métribuzine -charbon actif utilisés

V.1.1 Propriétés physico-chimiques de l'adsorbât :

Le pesticide qu'on a choisit comme adsorbât est la métribuzine, produit d'origine allemande et provenant de la firme

Notre choix s'est porté sur cet herbicide du fait de son utilisation intensive dans le domaine de l'agriculture, il est utilisé particulièrement pour la protection des cultures de la pomme de terre et de la tomate, qui sont très largement répandues en Algérie, mais aussi à cause de la pollution qu'il engendre. Le tableau n°V.1 nous résume les principales caractéristiques physico-chimiques de cet herbicide.

Tableau N°V.1: Principales caractéristiques physico-chimiques de la métribuzine (Bayer© AG, 1990)

Nom chimique	Amino-4-ter-6-méthylthio-3-triazine-1.2.4one-5 (selon l'International Union of Pure and Applied Chemistry I.U.P.A.C.)
Nom commercial	Sencor©.
Pression de vapeur	Sa pression de vapeur à 20°C, est inférieure à $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa.
Température de fusion	$T_f = 125,5 - 126,5^\circ\text{C}$
Densité	$D^{25} = 1,28$

La métribuzine est un produit soluble dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques. Cette solubilité dépend de la nature du solvant ainsi que de sa température. Le tableau n°V.2 présente la solubilité de la métribuzine dans les différents solvants. (Jacquin et Bittener, 1998)

Tableau N°V. 2: Solubilité de la métribuzine dans quelques solvants. (Jacquin et Bittener, 1998)

Solvant	Solubilité en g/l de matière active
Eau	1200 g à 20°C
n-hexane	0,1 – 1,1 g
Dichlorométhane	à partir de 200g
Propanol-2	50 – 100g
Toluène	50-100 g

V.1.2 Propriétés physico-chimiques de l'adsorbant : le charbon actif en grain :

Le charbon actif qu'on a utilisé pour nos études provient de la firme OTV© de référence : NFEN12915 avec une surface spécifique de l'ordre $\approx 1183 \text{ m}^2/\text{g}$. Avant de commencer tout les essais d'adsorption ou électroactivation, ce charbon a subi une préparation afin de désorber ses pores. Cette opération se déroule de la manière suivante :

- ▶ Le faire bouillir dans de l'eau déminéralisée durant 3 heures.
- ▶ Le faire sécher à 105°C dans l'étuve pendant 24 heures.
- ▶ Le mettre dans une enceinte hermétique afin qu'il puisse garder ses caractéristiques.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de charbon actif qu'on a déterminé sont: l'humidité, la densité réelle, la densité apparente, le volume poreux totale, la porosité et l'indice d'iode.

Le mode opératoire pour déterminer ces caractéristiques physico-chimiques est donné dans la partie Annexe.

Les principales caractéristiques de ce charbon sont montrées dans le tableau suivant :

Tableau N°V.3 : Caractéristiques physico-chimiques de charbon actif en grain utilisé.

Propriétés	Résultats	Ecart
Humidité (%)	4,21	$\pm 0,07$
Cendre (%)	5,25	$\pm 0,15$
Porosité (%)	27,0	$\pm 0,3$
Indice d'iode (mg/g)	1441	± 25
Densité réelle (g/cm^3)	1,59	$\pm 0,03$
Densité apparente (g/cm^3)	0,5	$\pm 0,02$
VPT (cm^3/g)	1,38	$\pm 0,01$
Surface spécifique (m^2/g)	1183	± 30

V.2 MONTAGE EXPERIMENTAL D'ELECTROACTIVATION DE CHARBON ACTIF EN GRAIN:

Nos études ont été effectuées en laboratoire sur des eaux synthétiques chargées en pesticide (métribuzine). Nous avons fait subir au charbon actif ; une activation électrique (ou électroactivation) L'appareillage utilisé lors de nos manipulations est représenté sur la figure n°V.1

La description des différentes parties composant la cellule d'électroactivation est citée ci –dessous :

*Une cellule électrique d'activation qui est une colonne en acier inoxydable, dans laquelle est introduit l'échantillon de charbon actif. Cette colonne joue également le rôle d'électrode auxiliaire ou de contre électrode [E_c].

*Une tige en acier inoxydable, placée au centre de la colonne jouant le rôle d'électrode de travail [E_t].

* Une électrode au calomel saturé servant de référence trempée dans une solution de KCL (3M), est reliée à la cellule électrochimique par un pont salin à l'Agar-Agar saturé en nitrate de potassium.

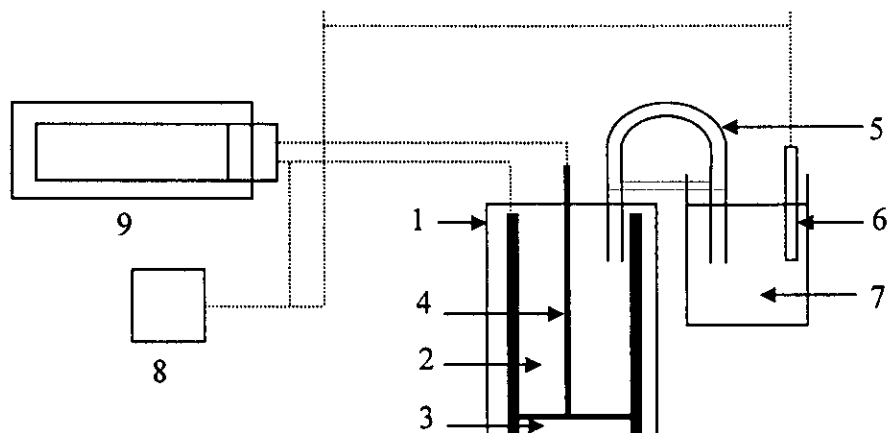
* Un potentiostat de marque Tacussel, type PRT 20-2X permet l'alimentation du système par un potentiel contrôlé.

* Un multimètre de marque Phywe®, type 07-13300, placé entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, permet une lecture plus précise du potentiel appliqué au charbon actif que celle relevé sur le voltmètre intégré au potentiostat.

Tableau N°V.4 résume les différents matériels utilisés pour la réalisation du montage expérimental.

Tableau N°V.4 : Matériels utilisés.

Matériels	Type
Millivoltmètre	Phywe
Potentiostat	Tacussel PRT 20-2X
Electrode de travail	Tige en inox
Electrode auxiliaire	Colonne en inox
Electrode de référence	Electrode au calomel trempée dans une solution de KCL (3M)
Pont salin	Composé de Agar-Agar et sel de nitrates d'ammonium



- 1- Colonne en inox (électrode auxiliaire)
- 2- Charbon actif en grains
- 3- Coton
- 4- Electrode en inox inoxydable (électrode de travail)
- 5- Pont salin
- 6- Electrode de référence
- 7- Solution de KCL (3M)
- 8- Millivoltmètre
- 9- Potentiostat

Figure n°V.1 : Description de l'appareillage utilisé pour l'électroactivation de charbon actif en grain

Méthodologie de travail :

La procédure suivie pour l'activation électrique d'un échantillon de charbon actif en grain par ordre chronologique est la suivante :

- Peser une quantité de 3g de CAG et l'introduire dans la colonne.
 - Remplir la colonne avec l'eau de robinet (eau non déminéralisée) et faire chasser les bulles d'air.
 - Placer le pont salin comme il est indiqué dans la figure N°V.1
 - Fixer le potentiel de travail à la valeur voulue, l'activation peut alors commencer.
 - Une fois l'opération terminée, le mélange CA- eau non déminéralisée est récupéré dans un récipient.
- Le CA est séparé de l'eau et il est alors prêt à être utilisé pour effectuer la cinétique d'adsorption de CA.

La composition du pont salin et son mode de préparation sont comme suit :

- ▶ 2g d'Agar-agar.
- ▶ 10g de nitrates d'ammonium.
- ▶ 25ml d'eau déminéralisée.

Chauffer doucement le mélange et agiter jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse. Remplir un tube en forme de U de cette solution.

V.3 MONTAGE EXPERIMENTAL POUR L'ETUDE DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION :

Pour étudier la cinétique d'adsorption du pesticide dans une solution synthétique sur le CAG électroactivé ou non. On a élaboré une série d'expériences en batch à température ambiante, ou on a utilisé un système dit « jar test » qui est constitué d'un multiagitateur de cinq places et qui nous a permis d'entamer cinq expériences à la fois dans les mêmes conditions opératoires, bien précises et surtout les mêmes (vitesses d'agitation, pH du milieu,..).

Le système est constitué de 5 béchers de capacité de 500ml de métribuzine de différentes concentrations avec des masses de CAG désirés.

Les solutions sont agitées à l'aide des barreaux magnétiques posés aux centres des béchers, ces barreaux permettent d'avoir une bonne homogénéisation de la solution et d'augmenter le contact entre les particules de la métribuzine et le CAG (couple adsorbant-adsorbat), et par conséquent pour augmenter la rapidité d'adsorption.

Au cours de la cinétique, nous procédons à des prélèvements réguliers de la solution pesticide durant 2 heures à l'aide des pipettes de capacité de 5ml, après avoir filtrer les échantillons prélevés avec un papier filtre et diluer le filtrat avec une eau déminéralisée, on passe à l'analyse pour déterminer les concentrations résiduelles de la métribuzine dans le milieu étudié.

V.4 METHODE D'ANALYSE DE LA METRIBUZINE :

La métribuzine dans l'eau peut être dosée par extraction avec du chloroforme, puis séparation par chromatographie gaz-liquide et dosage quantitatif avec détecteur à conductivité électrolyte, mode azote (limite de détection de 0,02µg/l).

La méthode analytique proposé par l'Environmental Protection Agency des Etat-Unis comprend une extraction au dichlorométhane, un séchage, une redissolution et une concentration de l'extrait dans l'acétone, une séparation par chromatographie en phase gazeuse et un dosage quantitatif avec détecteur thermoionique à perle (limite de détection 0,46µg/l). (Haugen et al, 1998)

Pour accomplir nos études, nos recherches ont été élargies à un domaine de concentrations élevées jusqu'à 400 mg/l qui peuvent être analysées par spectrophotométrie en ultraviolet (UV) à une longueur d'onde de 293nm. Cette longueur d'onde a été déterminée au niveau du laboratoire des biotechnologies sur le spectrophotomètre UV type SCHIMADZU, UV-VIS mini 1240CE. Le spectre obtenu sur un balayage de toute la gamme de longueur d'onde de 190 à 800 nm donne une courbe dont on remarque deux pics caractéristiques l'un à 254 nm et l'autre à 293nm, seulement l'absorbance est maximale à 293nm. Ce qui justifie notre choix. (Cheikh, 2003)

V.5 DETERMINATION DE LA COURBE D'ETALONNAGE :

Une fois que les conditions de la loi de Beer-Lambert sont réalisées, on procède à la détermination de la courbe d'étalonnage de la manière suivante :

- Préparer des solutions de métribuzine à différentes concentrations dans une eau déminéralisée.

-Faire passer chaque solution en spectrophotomètre U.V à la longueur d'onde de 293nm et lire l'absorbance qui lui correspond.

L'allure de la courbe obtenue $ABS = f(c)$ est une droite représentée par la figure N°V.2 ; Grâce à cette courbe d'étalonnage, on arrive à déterminer les concentrations inconnues.

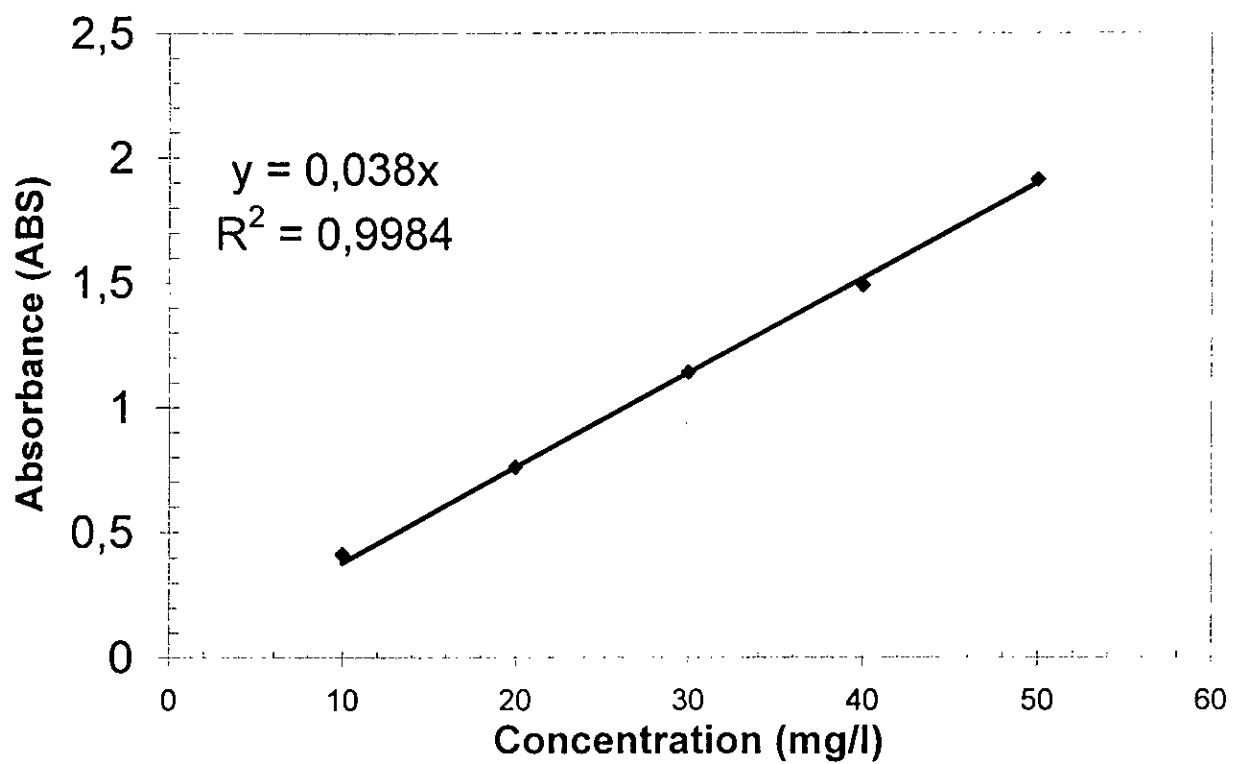


Figure N° V.2 Courbe d'étalonnage de la Métribuzine

Chapitre VI: Résultat et discussion

Résultats et Discussions

VI.1 ETUDE DE L'INFLUENCE DU POTENTIEL ELECTRIQUE :

Le premier paramètre étudié est la valeur du potentiel appliqué lors de l'électroactivation de charbon actif en grain préparé pour l'adsorption de la métribuzine.

Avant tout de commencer, nous avons préparé plusieurs échantillons de charbon de masse identiques; de 3g chacun, les échantillons de charbon en grain ont subi une électroactivation pendant une durée déterminée arbitrairement équivalente à 2 heures.

Le potentiel qu'on a appliqué au système CAG - eau non déminéralisée varie à chaque fois d'un pas de 100mV/Ecs et ceci dans l'intervalle de -400mV/Ecs jusqu'à +600mV/Ecs.

Il est à noter que nous sommes délimités à cet intervalle pour la simple raison qu'au deçà et au delà de cet intervalle cité ci dessus nous constatons l'apparition du phénomène de la formation des bulles conséquemment à l'hydrolyse de l'eau. Ceci provoque des perturbations pour le passage du courant électrique entre les deux électrodes (de travail et l'auxiliaire), d'ou la difficulté de stabilisation du potentiel. Et la non application des valeurs de potentiels délimités par l'intervalle appelé intervalle de travail

Il est important de noter que le potentiel (0 mV/Ecs) ne correspond pas dans nos manipulations à l'application d'un potentiel de valeur 0 mV/Ecs, mais à un échantillon d'un CAG n'ayant pas subi d'électroactivation, il nous sert comme point référentiel sur tous les changements apportés par l'électroactivation et sur la cinétique et ou sur la capacité d'adsorption de CAG.

Après avoir balayer l'intervalle des valeurs de potentiel électrique sur notre système, et l'opération de l'électroactivation est terminée, les échantillons de CAG électroactivés sont prêts pour effectuer la cinétique d'adsorption. Pour cela, nous avons préparé des Béchers de 500 ml d'eau synthétique de métribuzine, chaque Bécher

contient un échantillon de CAG électroactivé à un potentiel précis et connu. La durée de l'adsorption est de 9 heures, la concentration initiale de la métribuzine étant de 100 mg/l.

La cinétique de l'adsorption est suivie pour chaque essai, en précédant à des prélèvements réguliers de la solution et en mesurant la concentration de la métribuzine résiduaire. Il faut bien noter que tous les essais ont subi strictement les mêmes conditions opératoires.

L'évolution de la concentration résiduaire de la métribuzine en fonction du temps pour chaque potentiel appliqué est représenté sur la figure N°VI.1

On observe une nette diminution de la concentration de la métribuzine pour tous les potentiels électriques appliqués, résultant bien sûr de l'adsorption sur le CAG électroactivé.

Donc de ces premières résultats, nous remarquons que les courbes de cinétique obtenus sont distinctes l'une des autres et surtout différentes de celle correspondante à CAG non électroactivé, ce qui permet d'affirmer que l'application d'un potentiel électrochimique sur CAG entraîne des changements réels sur la cinétique de l'adsorption de la métribuzine sur CAG.

De même sur la figure citée, nous remarquons que deux valeurs de potentiels électrique sont intéressantes à noter à savoir les valeurs (-200mV/Ecs) et - (400mV/Ecs), ou sont obtenues les plus grands abattements en métribuzine.

Et lorsque nous présentons l'évolution de la capacité d'adsorption de la métribuzine sur CAG électroactivé pour chaque essai en fonction du potentiel électrique appliqué (figure N° VI.2), nous constatons que les meilleures capacité d'adsorption est au voisinage de -200mV/Ecs et -400mV/Ecs.

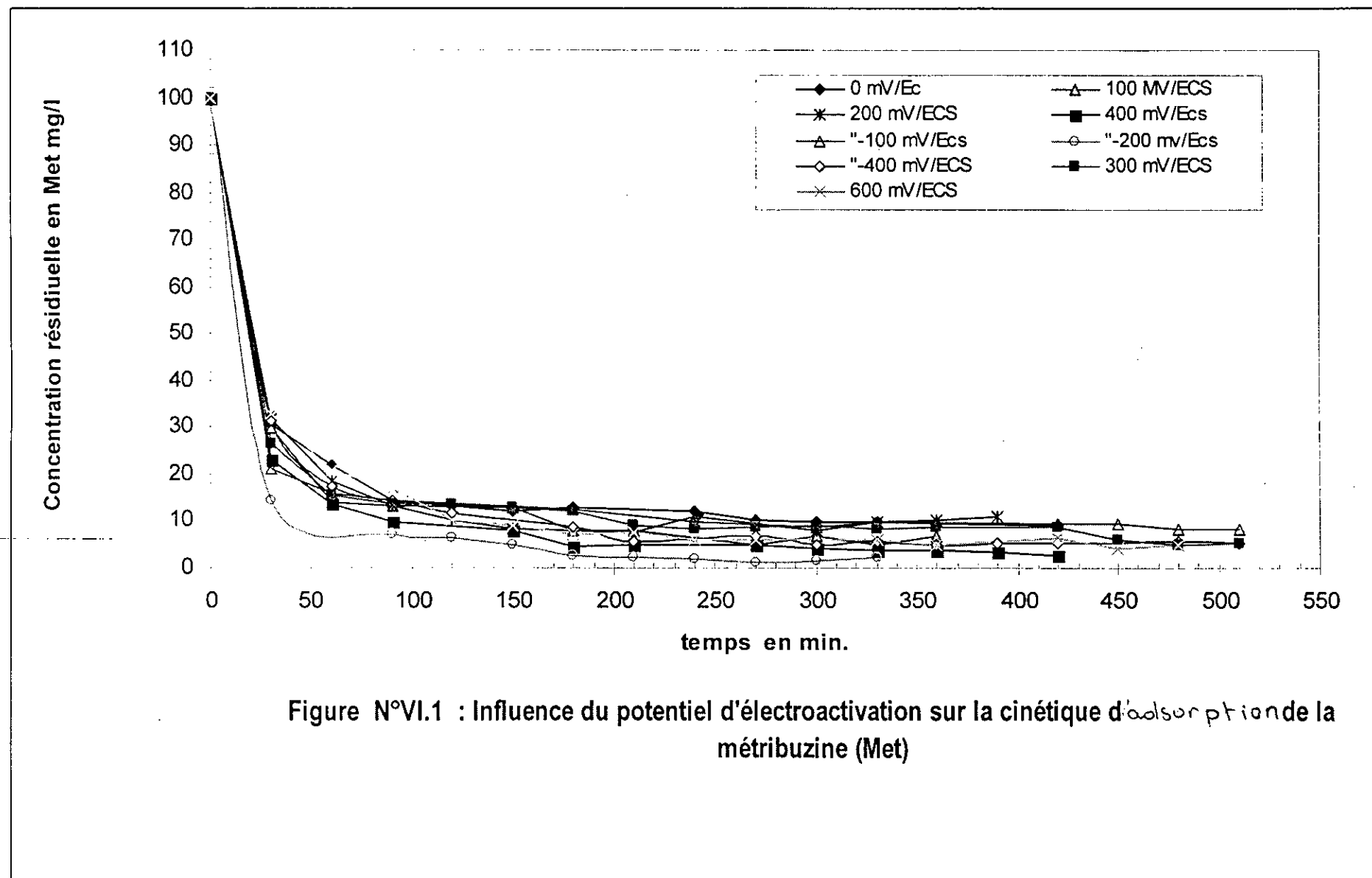


Figure N°VI.1 : Influence du potentiel d'électroactivation sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine (Met)

Et afin de mieux conforter notre choix pour le potentiel qu'en prendra comme potentiel de travail pour les manipulations ultérieures, nous avons calculé et porté sur la figure N°VI.3 les gains apportés par ces potentiels par rapport à la même référence 0 mV/Ecs.

Le gain d'amélioration :

Le gain d'amélioration est une caractéristique qui nous permet de déduire le meilleur potentiel électrochimique correspondant à une meilleure adsorption. Il est calculé à partir de la relation suivante

$$\% \text{ (gain)} = (X_{p1} - X_{p0}) / X_{p0}$$

X_{p1} : Capacité d'adsorption d'un potentiel électrochimique X.

X_{p0} : Capacité d'adsorption du potentiel électrochimique référentiel = 0mV/Ecs.

Les résultats présentés sur la figure N°VI.3, nous montrent qu'un gain substantiel de 32.83% est obtenu dans la zone -400mV/Ecs à -200mV/Ecs comparativement à la capacité d'adsorption de référence obtenue à la référence (0 mV/Ecs). Donc on peut conclure que les deux potentiels électriques -200mV/Ecs et (- 400 mV/Ecs) donnent des gains comparables mais on retiens le potentiel électrochimique de -200mV/Ecs comme potentiel optimal lors de l'électroactivation de CAG. Notre choix s'est porté sur ce potentiel du fait de consommation moins d'énergie électrique par rapport au potentiel -400mV/Ecs.

En appliquant un potentiel électrochimique -200mV/Ecs sur un CAG pour l'élimination de la métribuzine, on a pu arrivé à augmenter l'efficacité d'adsorption de 33% par rapport à la référence (0mV/Ecs). Comme premier résultat, ceci est très encourageant pour la suite de nos travaux.

Donc on a montré réellement que l'électroactivation a un effet sur la capacité d'adsorption de CAG.

Nous montrons des résultats indiquant une influence du potentiel électrique sur la capacité d'adsorption qui ont été déjà mentionnées dans la littérature.

- ❖ WOODARD et al, 1986 ont trouvé que la variation de la capacité d'adsorption en fonction du potentiel électrique existe aussi bien pour les molécules chargées que pour des molécules non chargées.
- ❖ H. Lounici. et al 2002 lors de l'étude de l'électrosorption des ions fluorures sur alumine activée ont trouvé que la zone comprise entre +100mV/Ecs et +200mV/Ecs est efficace à l'électrosorption des ions fluorures sur AA, d'ailleurs ils recommandent l'application d'un potentiel égal à +100mV/Ecs comme potentiel de travail.
- ❖ Selon FRUMFIN 1962, l'effet de la variation de la capacité d'adsorption en fonction du potentiel électrique résulte de la variation de la constante diélectrique et l'orientation des molécules d'adsorbant.
- ❖ Selon Lounici et al 2002: un potentiel de +300mv/Ecs est un potentiel optimal pour réaliser l'adsorption des eaux phénolées sur charbon actif électroactivé préalablement.
- ❖ Selon Lounici et al 2004: un potentiel de +100mV/Ecs est un potentiel optimal pour réaliser l'adsorption des ions fluorures sur l'alumine électroactivée.

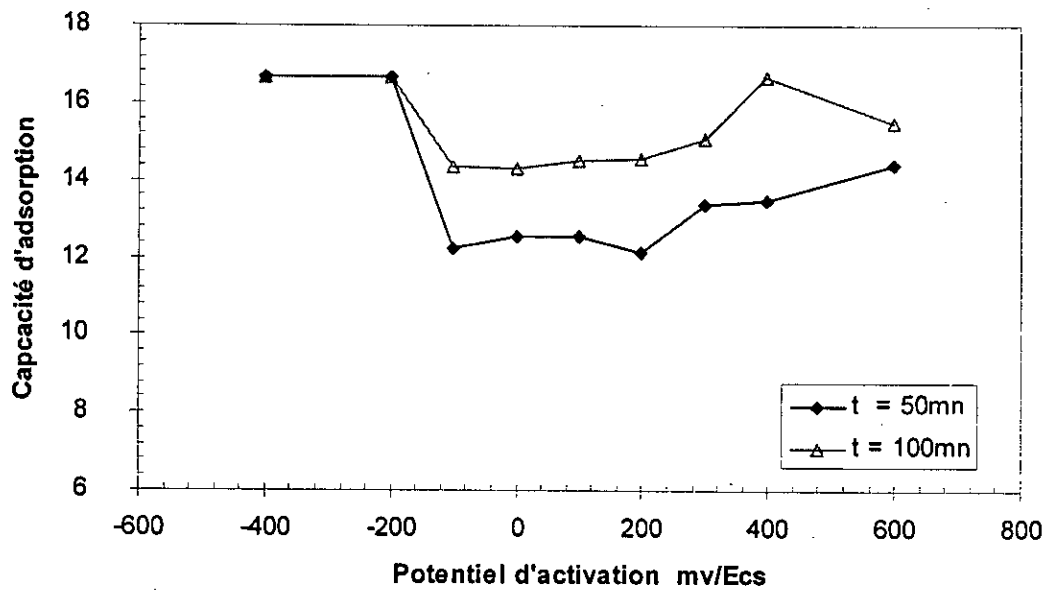


Figure N° VI.2 Influence du potentiel d'activation sur la capacité d'adsorption

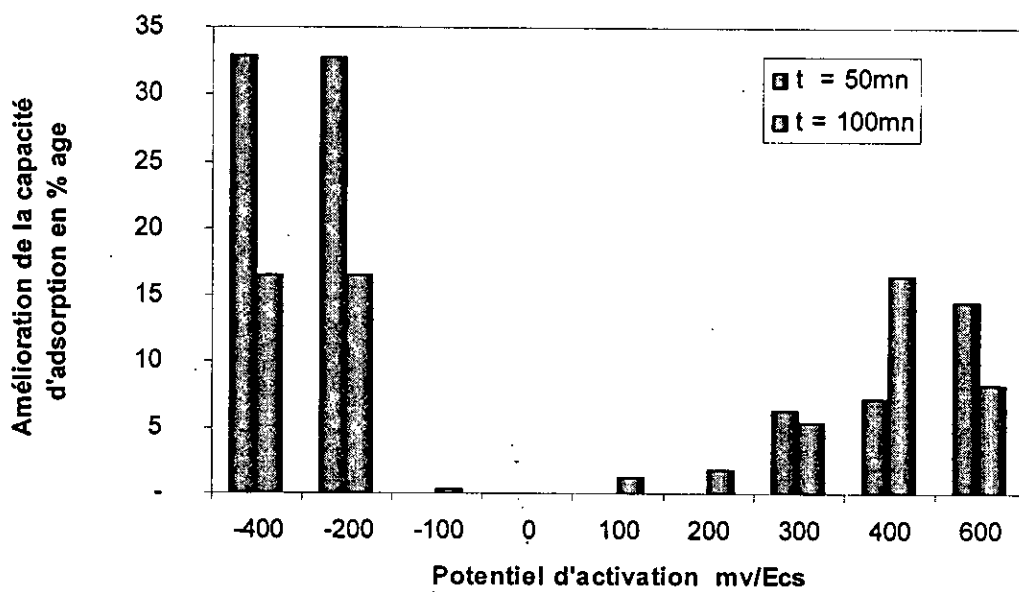


Figure N°VI. Amélioration de la capacité d'adsorption de la métribuzine sur CAG

VI.2 Etude de l'influence du temps d'activation :

Le temps d'activation est le temps de séjour de notre échantillon (CAG) dans la cellule d'activation. Le temps d'activation 0 min est celui qui correspond au CAG n'ayant subi aucune électroactivation.

Cependant, on va s'intéresser à étudier l'influence de ce paramètre sur la cinétique et la capacité d'adsorption, et on va aussi confirmer l'effet du potentiel électrique ou électroactivation sur des périodes d'activation plus longues ou plus courtes.

Pour ce faire, nous avons passé nos échantillons dans la cellule d'activation, ou le procédé d'activation, expliqué précédemment, est suivi. Le potentiel électrique est fixé à la valeur -200mV/Ecs , valeur optimisée précédemment.

Les échantillons sont électroactivés à des temps d'activation compris entre 0 et 120 min. On a suivi chaque temps d'activation imposé, l'évolution de l'influence du temps d'activation sur la cinétique et la capacité d'adsorption de la métribuzine sur CAG.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure N°VI.4, ou on a observé pour tout les temps d'activation appliqués une diminution de la concentration de la métribuzine résultant de l'adsorption sur CAG.

Cette diminution est notable surtout dans les 30 premières minutes, au delà de cet intervalle, des paliers sont observés, ce qui explique que la saturation des sites d'adsorption de CAG ait lieu (l'équilibre est atteint).

Le meilleur résultat est obtenu pour un temps d'électroactivation 120 min, ou on a une meilleure élimination de la métribuzine au cours de la cinétique d'adsorption.

La figure N°VI5 qui représente l'évolution de la capacité d'adsorption X (mg/g) en fonction du temps d'activation imposé à chaque échantillon, montre clairement l'effet du temps d'activation sur la cinétique et la capacité d'adsorption de CAG, car on observe que la capacité d'adsorption augmente au fur et à mesure que le temps

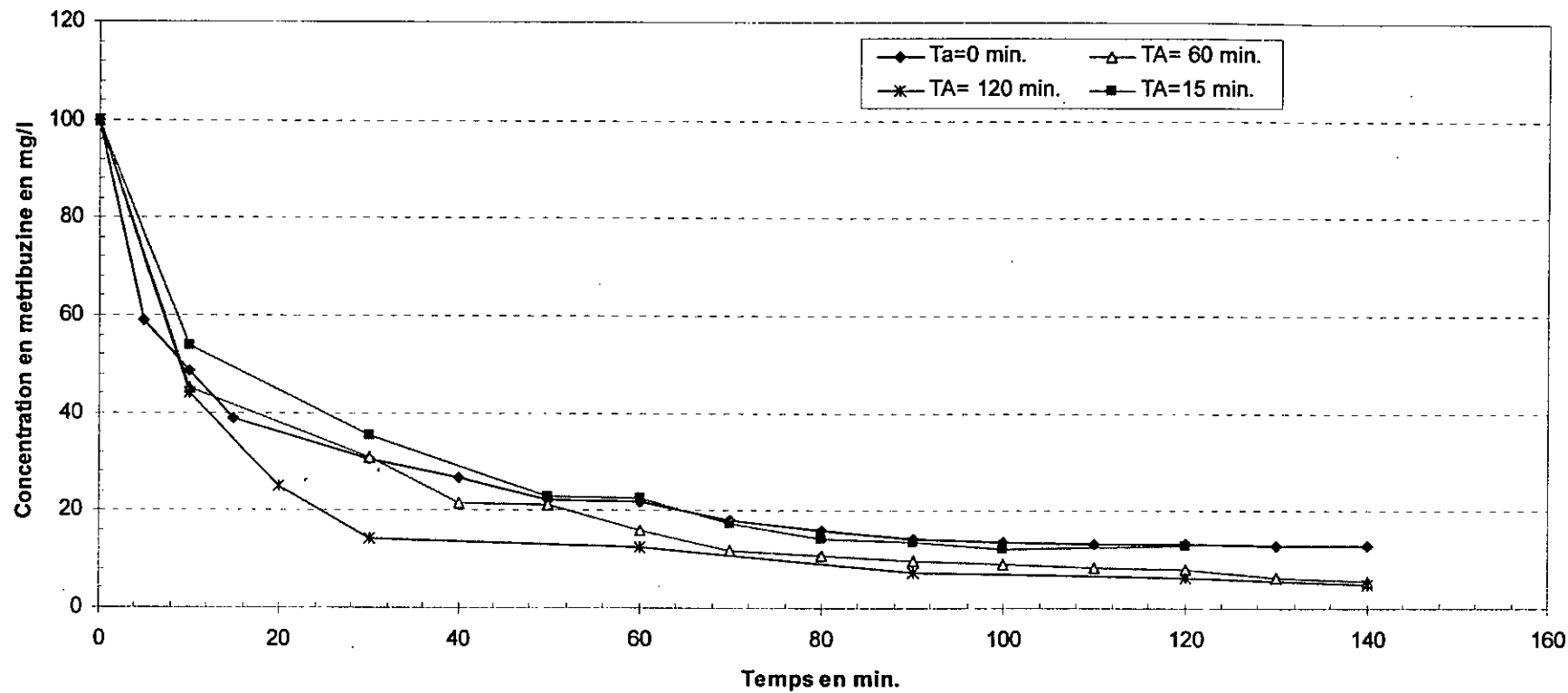


Figure N° VI.4 : Influence du temps d'electroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine

d'activation de CAG augmente ce qui confirme que l'effet de l'électroactivation est réel.

A partir de ce résultat, nous avons opté électroactivation de nos échantillons à un temps d'activation de 120mn avant le passage à la phase de l'adsorption.

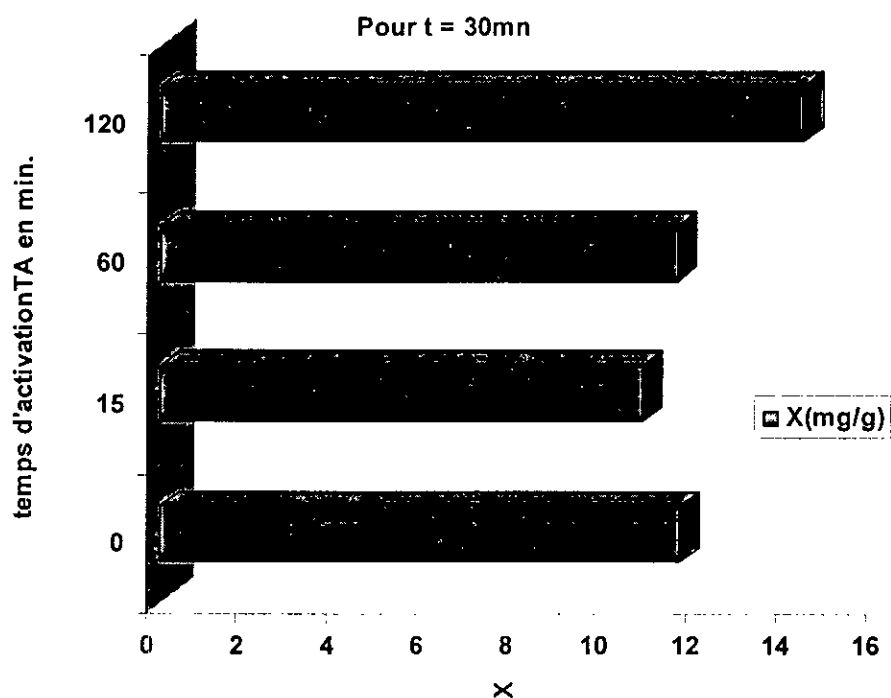


Figure VI.5 Influence du temps d'activation sur la capacité d'adsorption du charbon électro-activé pour un temps d'adsorption de 30 min.

VI.3 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN CHARBON ELECTROACTIVE :

Dans le but d'optimiser les conditions opératoires du phénomène d'adsorption de la métribuzine sur CAG en présence et en absence d'un champ électrique, on a étudié un facteur important qui va nous permettre de déterminer le meilleur rapport (adsorbant – adsorbât) pour une meilleure élimination de la métribuzine et ce par l'étude de l'influence de la teneur en CAG sur la cinétique et l'efficacité d'élimination de la métribuzine.

Pour ce faire, on a suivi le même procédé que celui utilisé lors de l'étude des autres facteurs étudiés précédemment, c'est à dire on procède toujours à deux expériences indépendantes, l'une en absence de toute électroactivation de CAG et l'autre avec une électroactivation de CAG avec un potentiel électrique de -200mV/Ecs pendant 2 heures.

On a choisit différentes concentrations arbitrairement allant de 1 à 10g en CAG. concentration initiale de 100mg/l en métribuzine, avec un volume de solution de 500ml.

VI.1.a) Influence de la teneur en CAG en absence d'une électroactivation :

Dans cette partie, on a étudié l'influence de la concentration de CAG sur le taux d'élimination de la métribuzine ainsi que la rapidité de la cinétique d'adsorption et ce en absence du potentiel électrique.

Les résultats obtenus lors de cette expérience montrent que la quantité de la métribuzine éliminée augmente au fur et mesure que la teneur de CAG augmente.

A partir de la figure N°VI .a ; qui représente l'influence de la teneur de CAG non électroactivé sur la teneur résiduelle en Met (métribuzine), nous montre que la quantité de Met éliminée augmente en fur et mesure que la teneur de CAG augmente.

En effet, on observe une concentration résiduelle minimale pour une teneur de 10g alors pour une teneur 1g, la concentration résiduelle de la Met est maximale. Ce qui

explique que la teneur de 10g de CAG offre plus des sites d'adsorptions qu'une teneur d'un gramme de CAG.

2. Influence de la teneur en CAG électroactivé :

Après avoir électroactivé le CAG à un potentiel électrique de -200mV/Ecs pendant 2 heures, on étudié l'évolution de l'influence de l'électroctivation sur la capacité et la cinétique d'adsorption en fonction de la teneur en CAG imposé.

Selon la figure N° VI.6.b, qui représente l'influence de l'application du potentiel électrique sur l'efficacité d'élimination de la Met, les mêmes remarques cités lors de l'adsorption classique restent valables, mais avec des teneurs d'élimination élevées que celle obtenues dans le cas précédent.

En analysant les courbes des figures VI.7.a à VI.6.c qui présentent l'évolution de la dégradation de Met en fonction du temps, en présence et en absence d'un potentiel électrique, pour des teneurs en CAG différentes allant de 3 à 10g , on trouve que l'amélioration apportée par effet de l'électroactivation de CAG est meilleure pour une teneur 3g, cette amélioration est au voisinage de 76,35% dans les premières 5mn et ce en comparant le cas de l'étude de l'adsorption classique et celle après une électroactivation préalable de CAG.

Par contre pour une teneur de 5g de CAG, l'effet d'électroactivation n'est pas aussi consistant, car il n'a pas apporté une amélioration considérable à la cinétique et à l'efficacité d'adsorption.

On prend le rapport 100mg/l de la métribuzine sur 3g de CAG comme un facteur qui constitue le meilleur rapport de travail ; d'ailleurs c'est ce rapport qu'on adopte pour la suite de travail.

Pour une teneur de 10 de CAG, on a trouvé au bout de 20mn un gain de 14,06%, tandis que pour une teneur de 3g de CAG électroactivé, on a un gain de 15,22%. Donc il est intéressant de travailler avec 3g de CAG électroactivé mieux que 10g de CAG non électroactivé du point de vue économique.

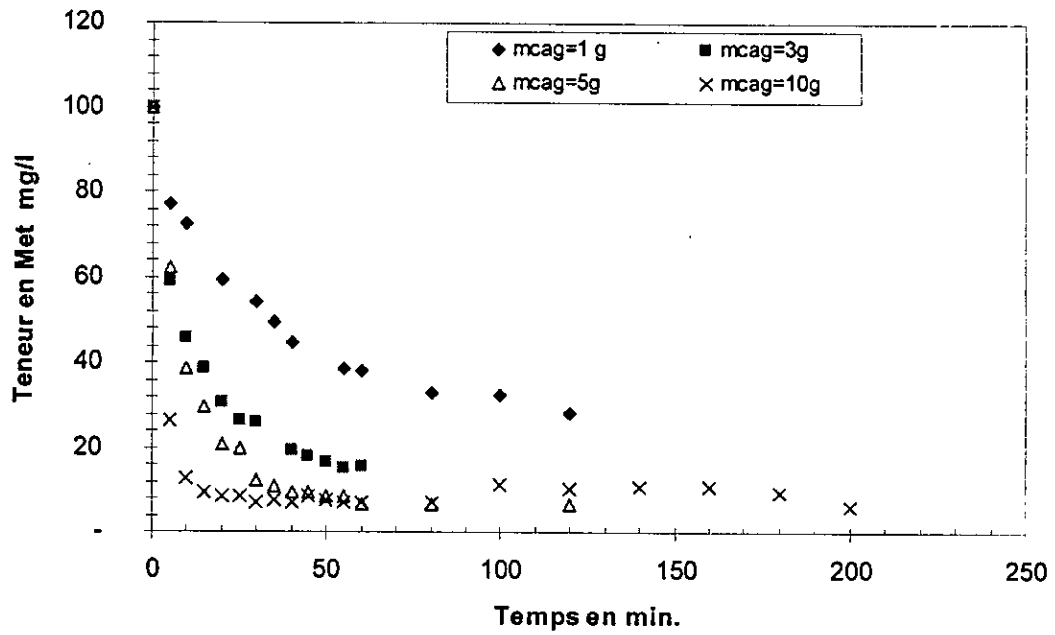


Figure N° VI.6.a Influence de la concentration du charbon sur la cinétique d'adsorption de Met sur un charbon non électroactif

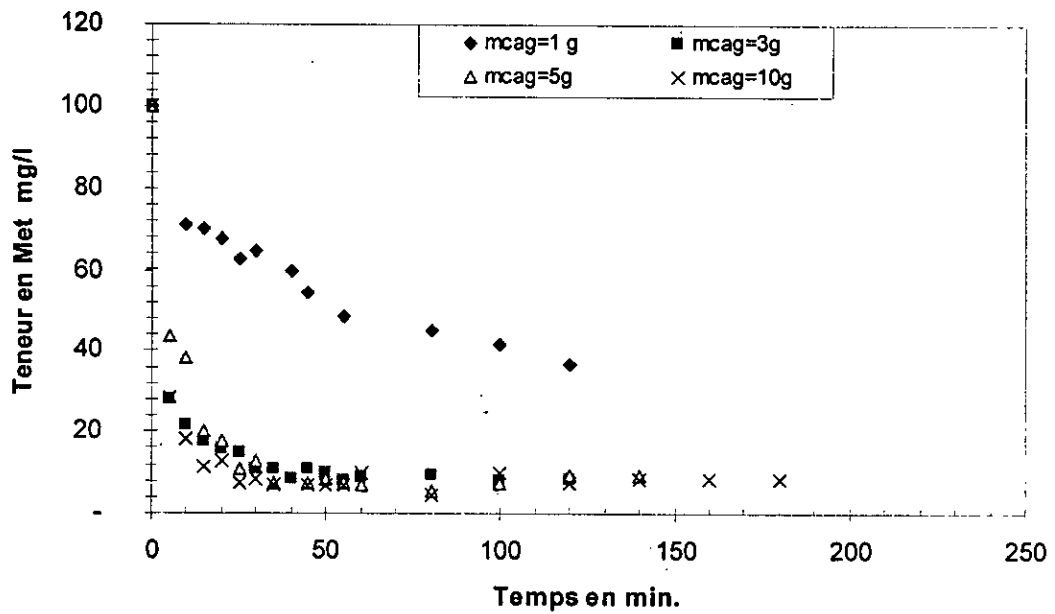


Figure N°VI.6.b Influence de la concentration du charbon sur la cinétique de adsorption de Met sur un charbon électroactif

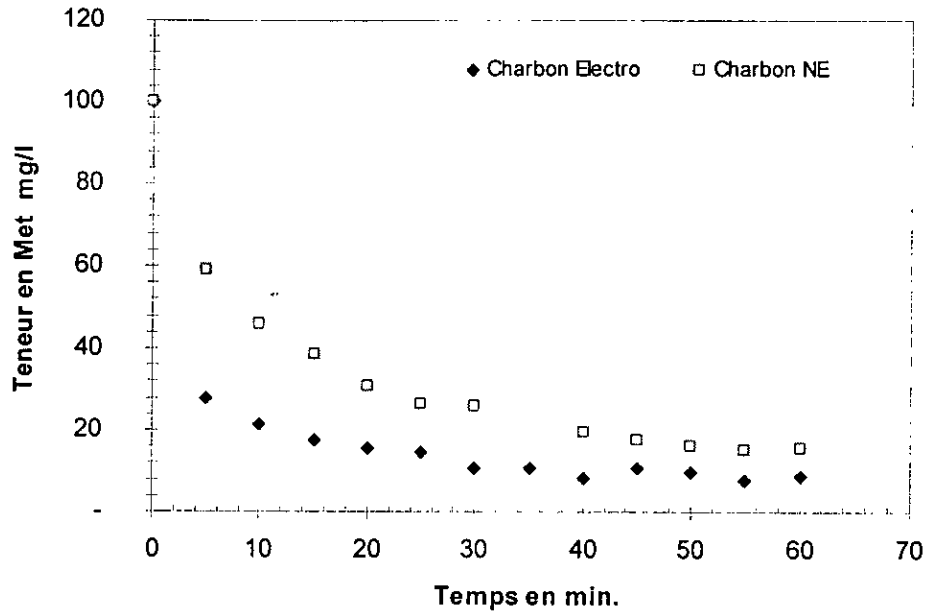


Figure N° VI.7.a Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de Met sur un charbon électroactivé à une masse de CAG= 3 g/l

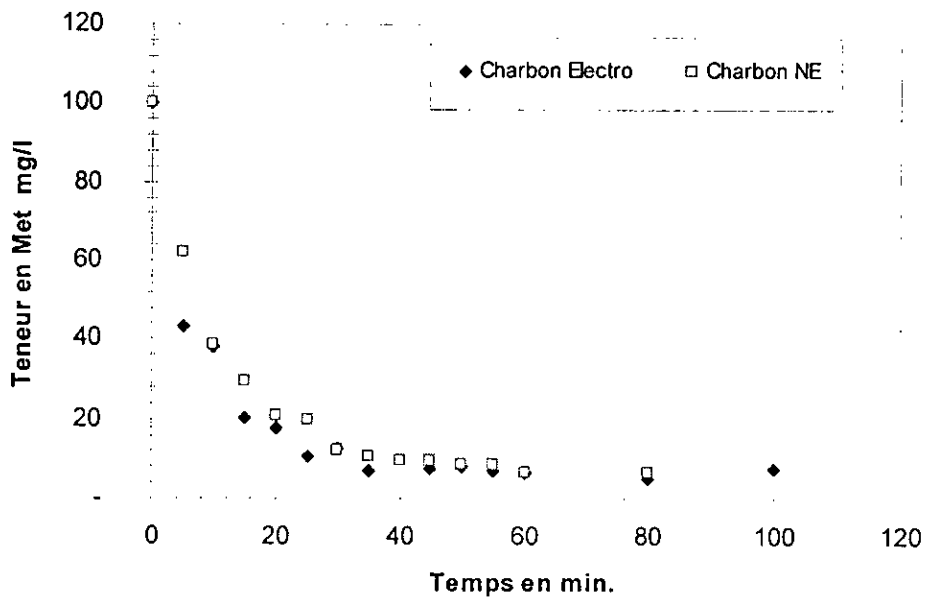


Figure N° VI.7.b Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de Met sur un charbon électroactivé à une masse de CAG= 5g/l

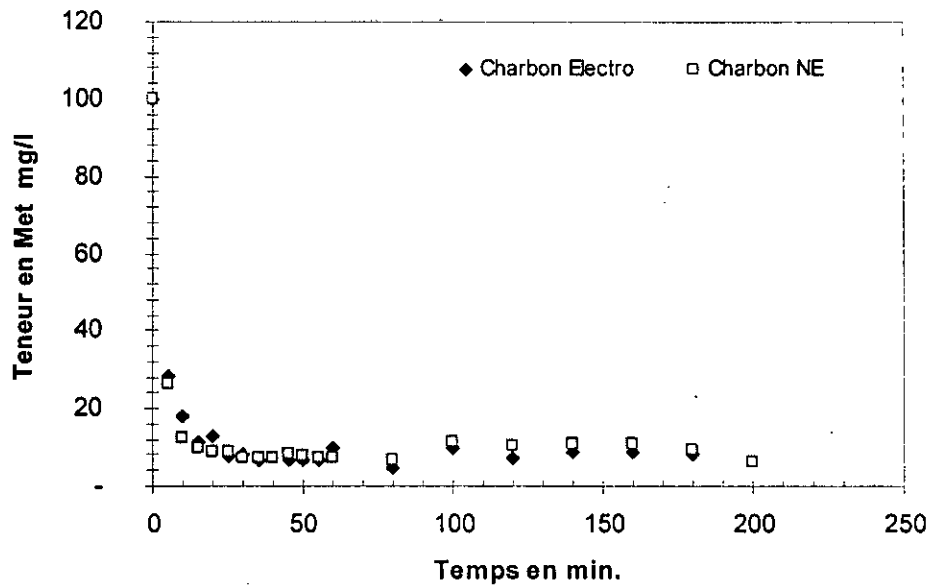


Figure N° VI.7.c Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de Met sur un charbon électroactivé à une masse de CAG= 10 g/l

VI.4 ETUDE DE L'INFLUENCE DE CHARGE EN METRIBUZINE :

Pour étudier l'influence de la teneur en métribuzine sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur CAG en présence d'un potentiel électrique -200mV/Ecs , nous avons choisi différentes teneurs en métribuzine allant de 100 à 300mg/l, et gardant toujours la masse de CAG 3g.

On a élargi nos expériences à un domaine de concentration élevés jusqu'à 300mg/l juste pour étudier l'efficacité de notre procédé d'électroactivation aux traitements des eaux polluées en pesticides.

On a procédé à deux séries expériences indépendantes, l'une en absence de toute électroactivation de CAG et l'autre avec une électroactivation de CAG avec un potentiel électrique -200mV/Ecs pendant deux heures, pour arriver bien à observer l'effet de l'électroactivation sur l'élimination de métribuzine.

La figure N° VI.8.a exprime l'évolution de la cinétique de dégradation de la métribuzine sur CAG en fonction de la teneur en Met en présence toujours d'une électroactivation, montre que pour chacune des teneurs initiales en Met utilisées, une nette diminution de la concentration en Met est constatée pour chacune d'elle, ce qui rend notre système de traitement efficace pour les eaux moyennement et fortement chargées.

Sur la figure N° VI.8.b, nous avons apporté le rapport C/Co en fonction du temps d'adsorption de la Met en fonction du temps, les profils obtenus nous montrent que les meilleurs taux d'abattement sont obtenus pour les teneurs de 100 mg/l à 150 mg/l de Met, soit un rapport teneur en Met Mg/l/masse du C.A. en g de $100/3$, ce qui confirment les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de la masse du charbon actif sur la cinétique d'abattement de Met (voir paragraphe précédent).

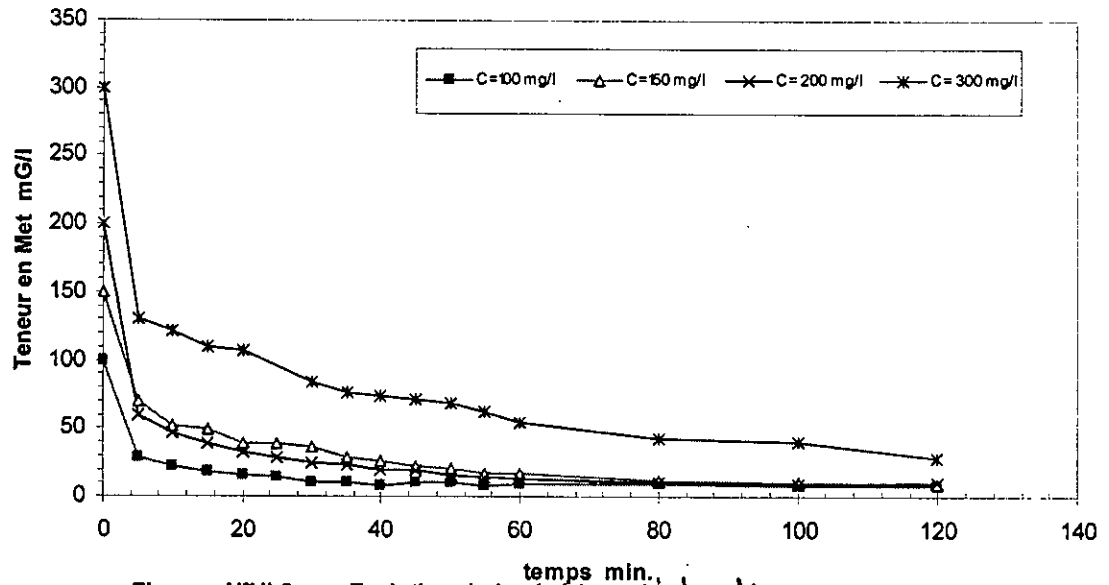


Figure N°VI.8.a : Evolution de la cinétique d'adsorption de Met sur CAG électroactif en fonction de la teneur en Met

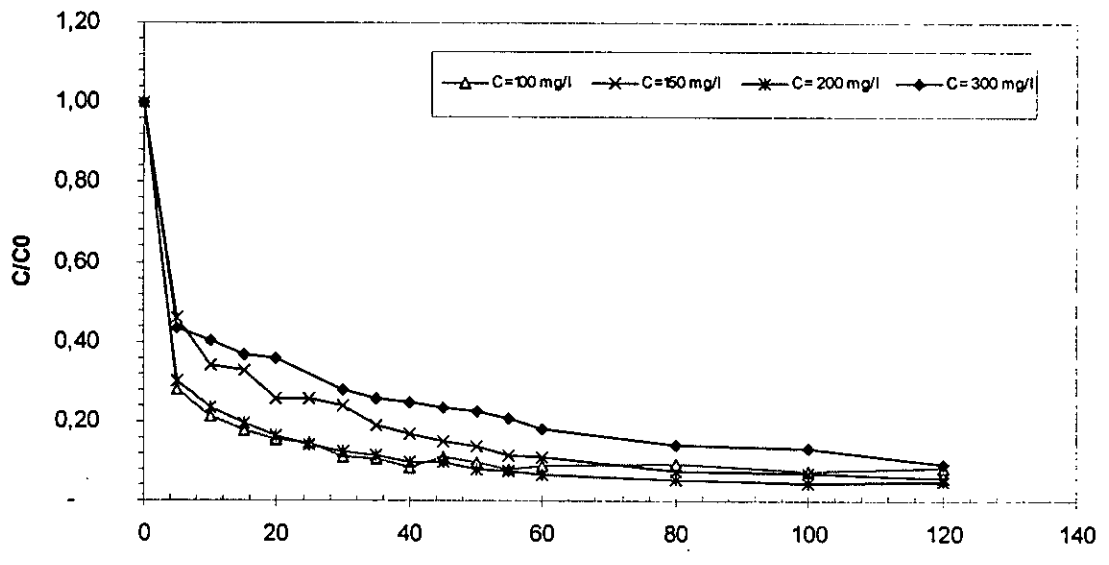


Figure N° VI.8.b : Evolution de la cinétique d'adsorption de Met sur CAG électroactif en fonction de la teneur en Met

Sur les figures VI.9 .a à VI.9.d, nous avons porté pour chaque teneur étudiée, les cinétiques d'adsorption de Métribuzine sur charbon CAG ayant subi une électroactivation ou non au préalable.

Nous remarquons dans l'ensemble , que quelque soit la charge du polluant, les cinétiques d'adsorption sont meilleures dans le cas ou le charbon a subi une électroactivation ceci démontre d'une manière irréfutable l'effet certain apporté par l'électroactivation.

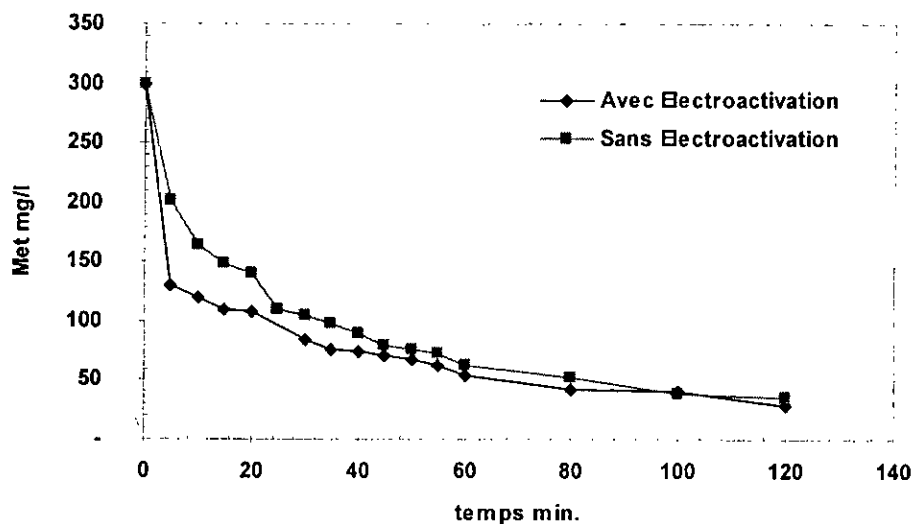


Figure N° VI.9.a : Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de met à une teneur de Met à 300 mg/l

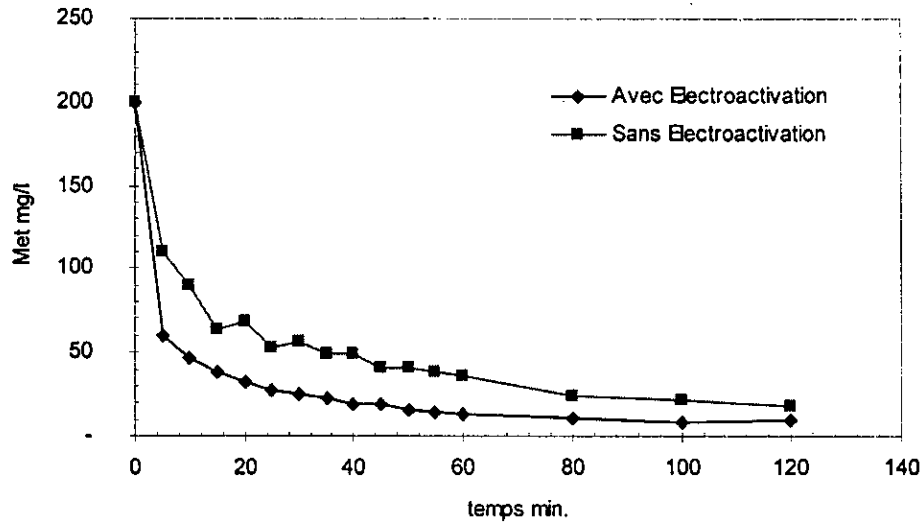


Figure N° VI.9.b : Influence de l'electroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de met à une teneur de Met à 200 mg/l

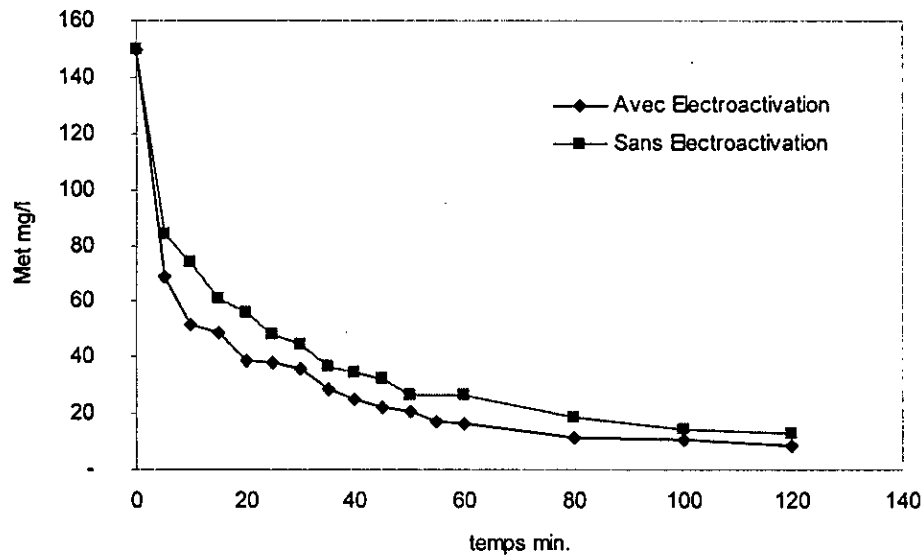


Figure N° VI.9.c : Influence de l'electroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de met à une teneur de Met à 150 mg/l

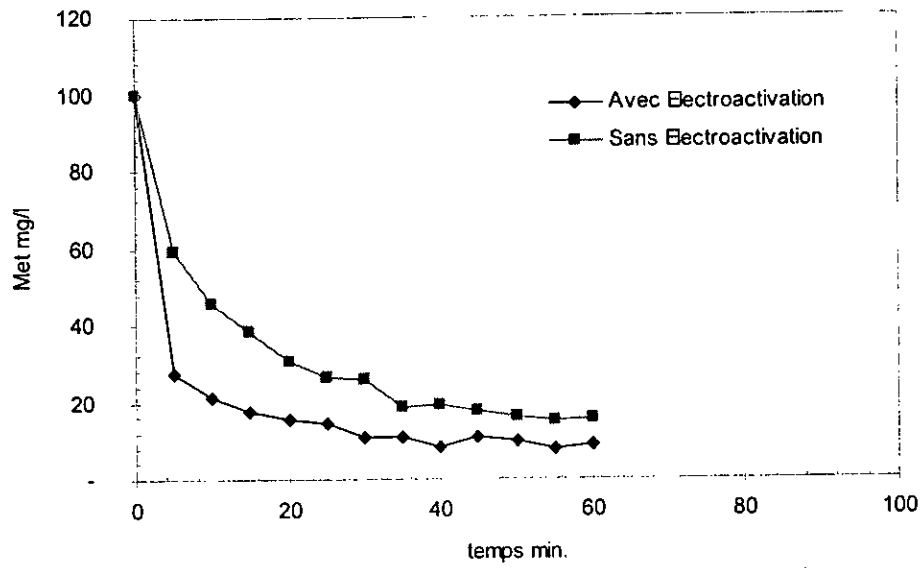


Figure N° VI.9.d : Influence de l'electroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de met à une teneur de Met à 100 mg/l

VI.5 Etude de l'influence de la salinité sur le phénomène d'électroactivation :

Jusqu'à maintenant, tous les essais de l'électroactivation du charbon ont été réalisés dans de l'eau déminéralisée, on s'est posée la question, qu'elle est l'influence du milieu liquide d'activation, Pour cela nous avons choisi trois électrolytes différents à savoir Le chlorure de Potassium KCl, le sulfate de sodium Na_2SO_4 , et le chlorure de sodium NaCl (le sel de table tout simplement).

VI.5.1 Influence du KCl :

Pour étudier l'influence du KCl sur le phénomène d'électroactivation, on a passé nos échantillons dans la cellule d'activation avec un potentiel électrique - 200mV/Ecs, pendant 2 heures, en présence d'une solution de KCl à des concentrations choisies arbitrairement .

Une fois l'opération de l'électroactivation terminée, nous avons procédé à des essais d'adsorption de la métribuzine sur les charbons , nous avons gardé les meilleures conditions opératoires trouvées à savoir , potentiel d'activation = -200 mV/Ecs, Durée d'électroactivation TA= 2 heures, Teneur initiale en métribuzine = 100 mg/l, Quantité de charbon actif utilisée = 3 g/l.

Les résultats obtenus ont été reportés sur la figure suivante (Fig. VI.10), ou nous constatons que pratiquement et quelque soit la teneur en sel KCl, les profils d'abattement sont presque identiques et même il se superposent,

Ceci, évidemment, nous amène à dire que le sel KCl dans les conditions opératoires citées et dans l'intervalle de travail testé a très peu d'influence sur la cinétique d'abattement, ce qui en soit reste un résultat assez appréciable de sorte que la teneur en KCl n'influe pas sur l'efficacité de notre système.

Mais toute fois, pour avoir une idée plus globale et généraliser ou pas l'affirmation précédente, nous avons testé deux autres sels le Na_2SO_4 et le NaCl.

VI.5.2 Influence de Na_2SO_4

Nous avons reconduits les mêmes conditions opératoires et les mêmes étapes de travail , et les résultats obtenus sont reportés sur les figures VI.11 VI.12.

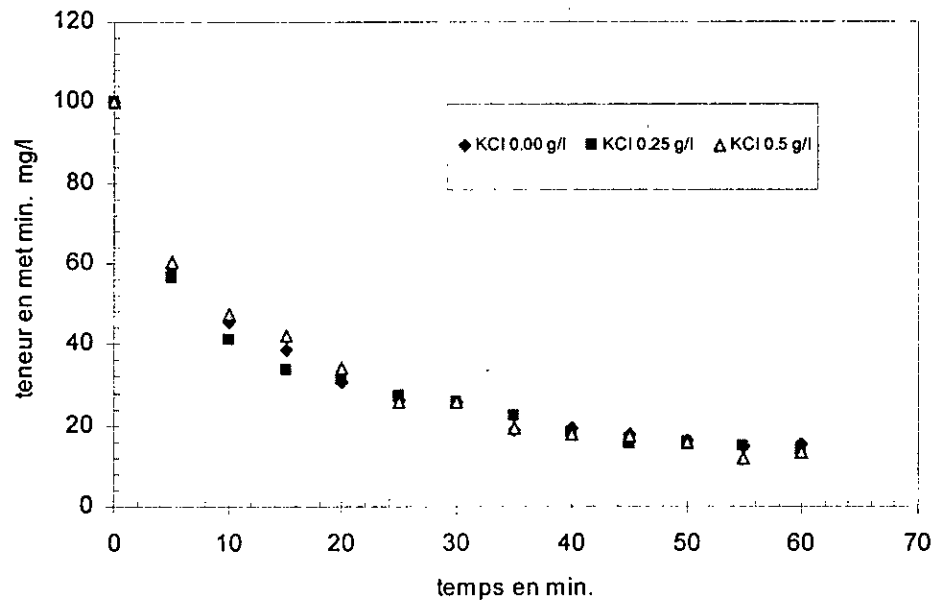


Figure N° VI.10 Influence de la teneur en KCl sur la cinétique de l'adsorption de Met

En observant, les profils obtenus sur la figure VI.11, nous constatons que pour des concentrations en Na_2SO_4 inférieures à 0,5 g/l, des cinétiques légèrement meilleures sont obtenues, mais par contre une nette diminution d'efficacité pour une teneur du milieu d'électroactivation de 1 g/l de sel est constatée.

Ceci nous amène à dire que le type de sel utilisé peu influencer d'une manière positive ou négative sur la qualité du charbon électro-activé, ou comme il ne peut y avoir aucune influence. De ce fait, nous avons utilisé un troisième électrolyte comme milieu d'électroactivation à savoir la solution de NaCl.

VI.5.3 Influence de NaCl :

Nous avons de même adopté le même protocole utilisé précédemment et ce dans les mêmes conditions opératoires.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure VI.12.

Nous remarquons que pour le cas de NaCl, et ce pour toutes les teneurs expérimentées, les profils de cinétique de dégradation de la Met sur CAG sont bien meilleures que celle obtenue avec un charbon électro-activé sans présence de sel.

Le gain de cinétique est assez appréciable, en effet par exemple pour un temps d'adsorption de 20 min., la concentration résiduaire atteint 35 mg/l en présence de 0.5 g/l de NaCl, alors que ce même résultat est obtenu dans le cas d'un charbon électro-activé non en présence de NaCl à 45 min. d'où un gain supplémentaire en cinétique assez appréciable obtenu.

Toutefois, pour des concentrations supérieures à 0,5 g/l en NaCl, l'apport supplémentaire de sel ne conduit à une gain supplémentaire de cinétique.

Donc, nous nous pouvons que recommander l'utilisation de la solution de NaCl à 0,5g/l comme milieu d'électroactivation

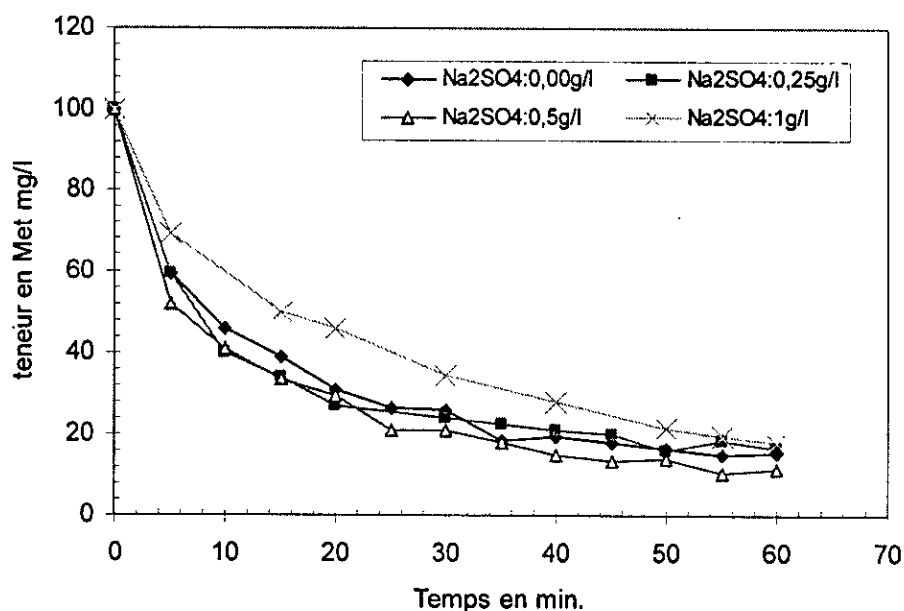


Figure N° VI.11 Influence de la teneur en sel Na2SO4 sur la cinétique d'adsorption de Met sur CAG

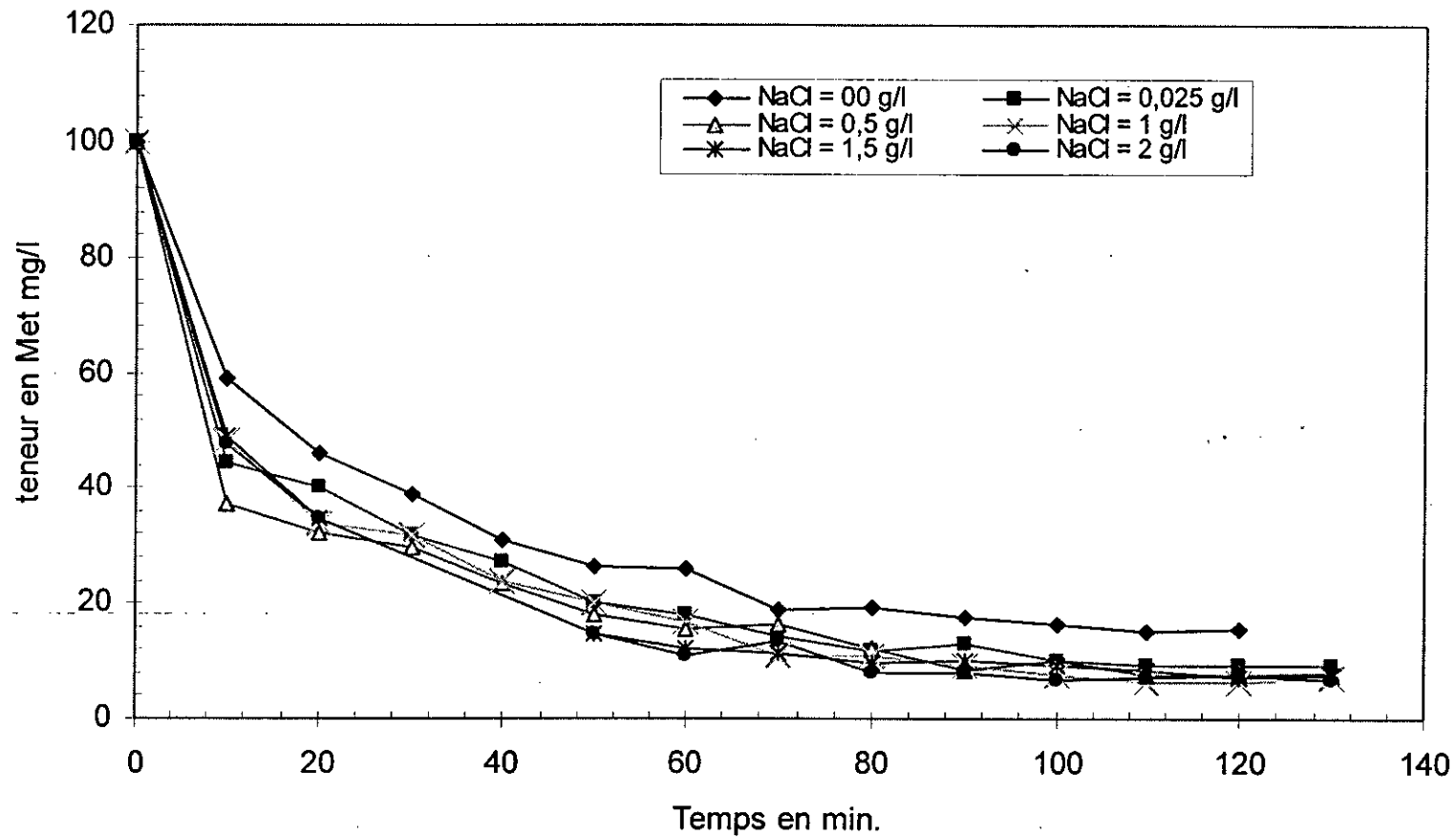


Figure N° VI.12 Influence de la teneur en sel NaCl sur la cinétique de adsorption de Met sur CAG

Conclusion

Le but de cette étude consiste à la mise en point d'une nouvelle technique d'amélioration des performances de la cinétique et de l'efficacité d'adsorption d'un charbon actif en grain, pour éliminer des pesticides présents dans des eaux synthétiques ; ce qu'on appelle l'électroactivation. Cette dernière est basée sur deux procédés : l'application d'un potentiel électrique sur un CAG, et l'adsorption de la métribuzine, sur le charbon électro-activé.

Lors de nos essais, nous avons utilisé des valeurs de potentiels de -400 mV/Ecs à $+600$ mV/Ecs. Les résultats d'essais réalisés au laboratoire, démontrent l'efficacité de notre système d'électroactivation ou nous avons réussi à améliorer la capacité d'adsorption du charbon actif. L'utilisation d'un potentiel électrique sur un CAG a un effet réel et certain sur la capacité d'adsorption du charbon actif ainsi que sur la cinétique de l'adsorption de la métribuzine qui se trouve dans la plupart de cas étudiés améliorée.

Les essais d'adsorption sur le charbon ainsi électro-activé ont été réalisés avec une molécule témoin qui est la métribuzine, molécule qui d'après la littérature est l'une des difficiles à éliminer.

En effet, le taux d'amélioration de la capacité d'adsorption est de 33% lors de l'application d'un potentiel électrique optimisé de -200 mV/Ecs comparativement à une adsorption classique, i-e, menée sur un charbon non électro-activé.

Le deuxième paramètre auquel nous sommes intéressés est la durée d'activation de ce charbon, nous avons mené une série d'essai d'adsorption avec des charbons qui ont subi une électroactivation durant des durées différentes de façon à déterminer le temps optimal d'électroactivation. La valeur adoptée est 2 heures, nous avons jugé que ce temps est nécessaire pour avoir des conditions optimales d'adsorption. Toutefois, l'effet d'électroactivation se fait sentir dès la première $\frac{1}{2}$ heure.

Pour bien étayer l'effet certain d'électroactivation du charbon sur la cinétique de l'élimination de la métribuzine et la capacité d'adsorption du charbon, on s'est intéressé à étudier le comportement du charbon en grains électroactivé dans différentes conditions opératoires. Nous avons fait varier la charge du polluant, la quantité du CAG mises en jeu, le milieu d'électroactivation.

Les séries d'essais ont été réalisées sur des charbons électroactivés et sur des charbons de référence CAG n'ayant subi aucune électroactivation.

L'étude de l'influence de ces paramètres ont permet bien de déterminer l'influence du potentiel électrique sur la cinétique et la capacité d'adsorption, que ce soit cette influence peut être positive, neutre ou rarement négatif.

En effet, on observe :

- ▶ La présence de KCL dans un milieu liquide d'activation ; n'a peu d'influence sur la cinétique et la capacité d'adsorption, en comparant avec une électroactivation en absence de KCL, en appliquant toujours un potentiel électrique -200mV/Ecs .
- ▶ La présence de Na_2SO_4 , apporte un gain léger au niveau de la capacité d'adsorption du charbon
- ▶ Par contre, l'utilisation d'un électrolyte salin de NaCL comme milieu d'électroactivation apporte un gain assez appréciable de 52,83%.
- ▶ L'effet d'électroactivation est significatif et ce quelque soit la charge ou la teneur de notre solution en métribuzine et ce quelque soit la concentration da CAG utilisé.
- ▶ Le rapport de 100 mg/l/3/l représentant respectivement la teneur en métribuzine et la concentration en charbon actif est le rapport optimal dans le cas d'une adsorption en batch.

Enfin, nous pouvons que recommander d'étudier d'autres paramètres tels le pH, la conductivité de la solution d'électroactivation, les conditions de stockage du charbon électroactivé. Ainsi que des essais avec d'autres couples adsorbât – adsorbant.



Références Bibliographiques

- Association Française pour l'Etude des Eaux (AFEE). (1980). *Les micropolluants organiques dans les eaux continentales*. Rapport n°1 : les pesticides organophosphorés.
- Bayer© AG. (1990). *Documentation technique interne*. Division phytosanitaire.
- Bourgine F., Chapman J. et Martin S. (1997). *Traitement des pesticides par photolyse U.V. TSM l'eau*, (7-8) : 23-27.
- Boussahel R. (2001). *Recherche et Dosage des pesticides présents dans l'eau en vue de leur élimination*. Thèse de doctorat. Université de Limoges.
- Brun A., Picarel J. et Plouzane M. (2003). *Les sous-produits de dégradation des produits phytosanitaires*. Office International de l'Eau.
- Cardot C. (1999). *Les traitements de l'eau*. Édition ellipses.
- Cheikh A. (2003). *Electrosorption de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain*. Mémoire de magister, ENP.
- Chitour C. E. (1992). *Physico-chimie des surfaces*. Édition OPU, tome 2.
- Cyril et Gomella. (1987). *Traitement des eaux publiques industrielles et privées*. Édition Eyrolles Paris, 2^{ème}Ed
- Derrache R. (1986). *Toxicité et sécurité des aliments*. Édition Lavoisier Paris.
- Desjardins E. (1997). *Le traitement des eaux*. Édition de L'école Polytechnique de Montréal., 2^{ème}Ed
- Detoc S. (1998). *Elimination des pesticides par le charbon actif dans les eaux destinées à la consommation humaine*. Document interne. Agence de l'Eau Loire-Bretagne.
- Eckenfelder W. W. (1982). *Gestion des eaux usées urbaines et industrielles*. Édition techniques et documentation Lavoisier.
- Edeline F. (1996). *L'épuration physico-chimique des eaux*. Édition Lavoisier, 3^{ème}Ed.
- Frumkin A. (1962). *Z. physik* : 788-792. Cité par Lounici et al.
- Gicquest L. (1996). *Elimination par adsorption sur charbon actif de l'atrazine contenue dans les eaux à potabiliser : étude de la compétition avec les matières organiques et minérales dissoutes et modélisation*. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes.
- Giry G., Ayele J. et Mazet M. (1998). *Essai d'amélioration de la qualité des eaux rejetées par les usines de conditionnement des pommes : adsorption de fongicides sur différents matériaux*. Communication orale, 2d Colloque International de Recherche sur les



Références Bibliographiques

sous-produits de traitement et d'épuration des fluides. Nuisances agricole : constant et solution.

Grévillet G. (2004). *Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux*. CulturesSciences-Chimie. Mars.

Haugen J., Wania F., Ritter N., Schalbach M.(1998). Hexachlorocyclohexan in Air souther Norway, source allocation and temperature dependance, *Environmental Science and Technology*, 32, (2): 217-224.

Hazourli S., Bonneze G. et Astruc M. (1996). *Adsorption et électrosorption de composes organiques sur charbon actif en grain*. Partie I. Influence du potentiel imposé et du nombre de cycles. *Environmental technology*, (17) : 1275-1285.

Institut National de Protection des Végétaux (INPV). (1996). *Conditions d'emploi des pesticides en Algérie*.

Jacquin N. et Bittner K. (1998). *Mesure et traitement des pesticides dans l'eau destinée à la consommation humaine*. *Environnement et Technique*, (177), 45-52.

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

Lewandowski R. (1977). *L'elcoflot ou électro-coagulo-flottation*. *Cebedeau*, 407 : 351-186.

Lins H. (1985). *Electrochemical methode to remove fluoride from drinking water*. *Water supply*, (3):177- 186.

Lounici H. (2002). *Nouveau procédé de défluoration des eaux potables : l'électrogoagulation et l'électrosorption, Application aux eaux de Sahara Septentrional Algérien*. Thèse de doctorat, ENP.

Lounici H., Adour L., Belhocine D., Grib H., Derouiche M., Pauss A. et Mameri N. (2004). *Fluoride removal with electroactivated alumina*. *Desalination.*, (116) : 287-293.

Lounici H., Aiouche .F, Belhocine D., Derouiche .M, Pauss .A et Mameri N., (2004). *Mecanism of phenol adsorption onto electroactivated of phenol adsorption onto electroactivated*. *Water Research*, 38: 218-224.

Mc Kay G. (1991). *Two solutions to adsorption equation for pure diffusion water, air and soil pollution*:166-173.

Meink F. (1997). *Les eaux résiduaires industrielles*. Édition Masson. Paris.

OMS. (1994). *Prévention des risques pour la santé lors de la préparation et de l'emballage*. Genève.



Références Bibliographiques

- Organisation Mondiale de la Santé (OMS).** (1991). *L'utilisation des pesticides et ses conséquences pour la santé publique*. Genève.
- Pavie R.** (1987). *De nouveaux développements dans l'utilisation de charbon actif en poudre pour le traitement de l'eau potable*. L'eau, L'industrie, Les nuisances, (108).
- Perrin R. et Schar J. P.** (1995). *Chimie industrielle*. Édition Masson., Paris-Milan-Barcelone, tome 2 : 872-897.
- Pinker B. et Henderson W. D.** (1998). *L'influence de la matière première sur les performances de CAG utilisé pour le traitement de l'eau potable*. Chemviron carbon. : 9.1-9.7.
- Poissant L. et Kopivnjak J.** (1996). *Fate and atmospheric concentrations of α - and γ -hexachlorocyclohexane in Québec*. Environmental Science and Technology, 30, (3) : 845-851.
- Robert L.** (1997) .*Généralités sur l'adsorption*, J 2780-2040.
- Rodier J.** (1984). *Analyse de l'eau*. 7^{ème} Ed Dunod, Paris.
- San Miguel G., Fowler D. G., Dall'Orso M. et Sollars J. C.** (2001). *Porosity and Surface characteristics of activated carbons produced from tyre rubber*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, (77): 1-8.
- Van Derverf H. M. G.** (1997). *Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnement*. Courrier de l'INRA., (31), 81-96.
- Woodard F., Mackins E. et Jansson R.E.W.** (1986). *Electrosorption of organics on three dimensional carbon fiber electrodes*. J.Electroanal Chem. (214):303-330.
- Wuithier P.** (1972). *Raffinage et Génie chimique*. Édition technip, tome 1.

Annexe

Mode opératoire de détermination des paramètres physico-chimique de charbon actif en grain :

L'humidité : elle permet de savoir la teneur en eau du charbon actif, cependant elle n'interfère pas lorsque celui-ci est utilisé dans le traitement des eaux.

L'humidité est calculée à partir de la relation suivante :

$$H = (M_0 - M_1) / M_1 \text{ (\%)}$$

Avec :

M_0 : Masse du charbon actif avant séchage (g).

M_1 : Masse du charbon actif après séchage (105°C dans l'étuve pendant 2 heures) (g).

Les cendres : Le taux de cendres permet de connaître la part de la matière organique qui entre dans la structure du charbon actif.

Le taux de cendres est défini par :

$$\% \text{ cendre} = m/m_0$$

Tel que :

m_0 : 1g de charbon actif.

m : masse de cendre pesée après avoir été introduite dans un four à 625°C pendant deux heures .

La porosité : la porosité est liée à la présence de pores entre les grains constituant un solide .Elle est exprimée par le rapport du vide au volume total

Mode opératoire :

Pour mesurer la porosité (ϵ), on utilise une éprouvette de 10 ml qu'on remplit de charbon jusqu'à un volume de 2 ml, soit une masse M_1 . On ajoute du méthanol jusqu'à un volume de 4 ml, soit alors la masse M_2 .

Annexe

La porosité est calculée par la relation suivante :

$$\varepsilon = V_1/V_t = [(M_2 - M_1)/d - V_2]/V_t$$

Avec :

$$V_t = 4 \text{ ml.}$$

$$V_2 = (4-2) \text{ ml.}$$

D : densité du méthanol = 0.792.

Indice d'iode : C'est la masse de mg d'adsorbat absorbé par gramme de charbon. La capacité d'un charbon dépend de la concentration du milieu adsorbé avec lequel il est en contact.

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 0.2 pendant 4 minute et agitée fréquemment à l'aide d'un agitateur magnétique .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 :

$$I(\text{mg/g}) = (20-A) \times 25.5 \times 5$$

Tel que A est le volume de thiosulfate (0.1N) versé correspondant à la quantité d'iode adsorbée.

La préparation des solutions d'iode (0.2N) et de thiosulfate de potassium (0.1N) est détaillée en annexe.

La densité réelle: Elle permet d'étudier la préparation du volume poreux.

Mode opératoire :

L'échantillon est mis dans une étuve à 110°C pour le déshydrater, une quantité du produit sec à analyser est mise dans un pycnomètre taré, il est ensuite remplie de méthanol et pesé. La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol nous permet

d'accéder au poids du charbon utilisé, et connaissant le volume du pycnomètre, nous déduisons la densité :

$$d_r = M_o \times P / (P_2 - P_1).$$

Tel que :

M_o : Masse du produit à analyser (g).

P : Masse volumique du méthanol ($\rho = 0.792 \text{ g/cm}^3$).

P_1 : Masse du méthanol à ajouter à M_o pour remplir le pycnomètre (g).

P_2 : Masse du méthanol remplissant le pycnomètre (g).

La densité apparente : la densité apparente est donnée par la relation suivante :

$$d_{app} = M_o / V \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Tel que

M_o : Masse du charbon actif : $M_o = M_2 - M_1$ avec :

M_2 : Masse d'une éprouvette de 10 ml qui contient le charbon actif (g)

M_1 : Masse de l'éprouvette vide (g).

V : Volume de l'éprouvette = 10ml.

Le volume poreux total VPT : Il est déterminé à partir de la relation suivante :

$$V.P.T = 1/d_{app} - 1/d_r$$

d_{app} : densité apparente du solide adsorbant .

d_r : densité réelle de la phase constitutive de l'adsorbant.

La surface spécifique : La mesure de la surface spécifique a été effectuée au niveau du laboratoire de l'Université Technologique de Compiègne. Le résultat indique que la surface B.E.T de notre charbon actif en grain est de l'ordre de $1183 \text{ M}^2/\text{g}$.