



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie Civil et d'Hydraulique

# MÉMOIRE DE MASTER

Sciences et Technologies  
Hydraulique  
Hydraulique Urbaine

Réf. : HU13/2018

---

Présenté et soutenu par :  
**HARROUCHE Abdelmadjid**

Le : mardi 26 juin 2018

## **Elimination des phosphates sur un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes**

---

### **Jury :**

Mme. BEN MEBAREK Naima	Pr	Université de Biskra	Président
Mme. ONOUKI Samira	MCA	Université de Biskra	Examineur
Mme. SEGHAIRI Nora	MCA	Université de Biskra	Rapporteur

# *Dédicace*

Louange à Dieu Le tout puissant

Je dédie le fruit de mon modeste travail :

À ma très chère mère

Symbole d'amour et d'affection

À mon père

Qu'il trouve ici le fruit de son sacrifice et son encouragement

À mes sœurs : khedra ,hadjer, rachida et naaima et à mon frère mohammed

À toute ma famille

À tous mes amies

À tous ceux que j'aime et que je respecte.

À ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour

À ceux qui m'ont encouragé et soutenu dans les moments les plus difficiles

Et ceux à qui je dois tant Je vous aime tous et j'espère que la vie vous réservera

Plein de bonheur,

De réussite, de prospérité et une très bonne santé.

Que ce travail soit le témoignage sincère et affectueux de ma profonde reconnaissance pour

tout ce que vous avez fait pour moi

«Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles que nous n'osons pas, c'est parce que nous n'osons pas qu'elles sont difficiles»

## **Remerciements**

*Avant toute chose, nous remercions le bon Dieu le tout puissant, pour le courage qu'il nous a donnée de force pour mener ce travail jusqu'à la fin.*

*Je remercie infiniment mon encadreur Dr **SEGHAIRI Nora** pour l'honneur qu'elle m'a fait en m'encourageant, m'orientant et en me soutenant, ainsi qu'à sa patience avec moi tout au long de l'élaboration de ce mémoire. Je la remercie également pour ses conseils, et la confiance qu'elle m'a constamment témoignée qui ont été pour moi très motivants.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à tous les personnes qui ont participé de près ou loin à la réalisation de ce travail et je cite en particulier les responsables de laboratoire de département hydraulique Mr **KHLIFA Amine**.*

*Je voudrais également remercier les doctorants : **BAADACHE Sara** et **GUERROUFE Nawal** pour les efforts.*

*Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.*

## Résumé:

Le charbon actif est la substance la plus connue et la plus coûteuse parmi les adsorbants. L'étude s'est concentrée sur la préparation de ce matériau à partir de sources naturelles (noyaux de dattes) et sur la façon de l'activer et son efficacité pour éliminer le phosphate. Les expériences de charbon actif ont montré une bonne réduction de 98% de l'élimination du phosphate, et la capacité d'adsorption a été déterminée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich. La capacité maximale d'adsorption du charbon est de 250mg/g.

## المخلص :

الكربون المنشط هو مادة الاكثر شهرة وغلاء من بين الممتزات . وترکز الدراسة التي أجريت على طريقة تحضير هذه المادة من مصادر طبيعية (نواة التمر ) و كيفية تنشيطها ومدى فعاليتها في ازالة الفوسفات من المياه . حيث اظهرت التجارب للكربون المنشط مردودا جيد قدر ب98% في ازالة الفوسفات ، كما تم تحديد سعة الامتزاز باستخدام محاور لنجمير وفرونديلتش. سعة الامتزاز القصوى للامتزاز عن طريق الكربون هي 250 (ملغ/غ).

# Sommaire

## Liste des figure

## Liste des tableaux

## Introduction générale.....01

### Première partie : Etude bibliographique

#### Chapitre I : Les Phosphates dans les eaux usées origines et impacts

I.1.Introduction .....	03
I.2.Le phosphore dans les eaux résiduaires.....	03
I.2.1. Origine du phosphore.....	03
I.2.2.Formes chimiques du phosphore.....	03
I.2.3 Méthodes d'analyses du phosphore.....	05
I.2.4.Concentration moyenne et quantité rejetée par équivalent habitant (EH).....	05
I.3. Impacts de phosphate sur l'environnement et sur la santé humaine.....	06
I.3.1.Impact sur la santé.....	06
I.3.2.Impact sur l'environnement.....	06
I.4. Déphosphatation dans les eaux usées.....	07
I.4.1. Déphosphatation biologique .....	07
I.4.2.Déphosphatation chimique .....	09
I.5.principaux paramètres physico-chimiques et chimiques.....	10
I.5.1.Température.....	10
I.5.2. pH.....	11
I.5.3.Conductivité électrique (EC).....	11
I.5.4.Potentiel redox (Eh).....	11
I.5.5.Matières en suspension (MES).....	12
I.5.6.Demande chimique en oxygène (DCO) .....	12
I.5.7. Demande biochimique en oxygène (DBO5) .....	12
I.5.8.Eléments en solution.....	12
I.6. Conclusion.....	13

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et sur les adsorbants

II.1. Introduction .....	14
II.2. Description générale de l'adsorption.....	14
II.2.1.Types d'adsorption .....	14
II.2.1.1.Adsorption physique.....	14
II.2.1.2. Adsorption chimique .....	15
II.3.Paramètres influant sur l'adsorption.....	15
II.3.1. La surface spécifique .....	15
II.3.2.La température .....	15
II.3.3.Le PH .....	16
II.4. Description du mécanisme d'adsorption .....	16
II.4.1. Cinétique d'adsorption.....	16
II.4.2. Isothermes d'adsorption.....	17
II.4.2.1. Modèle de Langmuir.....	17
II.4.2.2.Modèle de Freundlich.....	17
II.5. Types d'adsorbants.....	18
II.5.1. Les charbons actifs .....	18
II.5.1.1. Définition.....	18
II.5.1.2.Différents types de charbon actif.....	18
a) Origine végétale.....	18
b) Charbon actif en poudre (CAP).....	19
c) Charbon actif en grain (CAG).....	20
II.5.2. Les adsorbants minéraux.....	20
➤ Les argiles.....	20
➤ Les zéolithes.....	20
➤ Les alumines activées.....	21
➤ Les gels de silice.....	21
I.5.3.Les adsorbants à base de polymère.....	21

II.6. Etude de la préparation de charbon actif à partir d'un matériau organique : noyaux de dattes.....	22
II.6.1. Les dattes et les noyaux des dattes.....	22
a) Les dattes.....	22
b) Noyaux de dattes (ND)].....	23
II.6.2. Fabrication de charbon actif.....	23
II.6.3. Mode de préparation .....	25
II.7.4. Activation.....	26
a) L'activation physique.....	26
b) L'activation chimique.....	26
c) Les avantages et les inconvénients de l'activation chimique et physique.....	27
II.8. Conclusion.....	28

## **Deuxième partie : Etude expérimentale**

### **CHAPITRE I : Matériels et méthodes**

I.1. Introduction.....	29
I.2. Préparation et application du charbon actif à partir des noyaux des dattes...29	
I.2.1. Matière première.....	29
I.2.2. Matériels utilisés.....	29
I.2.3. Préparation du charbon à partir des noyaux de dattes.....	30
I.3. Dosage des phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).....	31
I.3.1. Les réactifs utilisés pour le dosage des phosphates .....	32
I.3.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage du ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) .....	32
I.4. Description des essais d'adsorption.....	33
I.4.1. Les rendements d'élimination des phosphates.....	34
I.4.2. Les cinétiques d'adsorption.....	34
I.4.3. Les isothermes d'adsorption.....	35
I.4.4. L'influence du pH.....	36
I.5. Conclusion.....	36

**Chapitre II : possibilités de rétention des phosphates sur la charbon actif  
préparé à partir des noyaux de dattes variété (deglet noir)**

II.1. Introduction.....	37
II.2. Les cinétiques d'adsorption.....	37
II.3. Détermination de la dose optimale des adsorbants .....	39
II.4. Détermination des isothermes d'adsorption.....	42
II.5. L'effet du pH sur l'adsorption du phosphate sur le charbon actif.....	45
II.6. Conclusion.....	46
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>47</b>

**Références bibliographiques**



# ***LISTE DES FIGURES***

## ***Première partie bibliographique***

### **Chapitre I. : Les Phosphates dans les eaux usées origines et impacts**

**Figure I.1.** *Les différentes formes des phosphates (Deronzier et Choubert, 2004).*

**Figure I. 2 :** *Fonctionnement d'une bactérie déphosphatante en conditions aérobie et anaérobies. (www.gls.fr/ mémotech n°23).*

### **Chapitre II. : Généralités sur l'adsorption et sur les adsorbants**

**Figure II.1 :** *Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Robert et al, 2002).*

**Figure II.2 :** *Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique.*

**Figure II.3 :** *Charbon actif en poudre(CAP).*

**Figure II.4 :** *Charbon actif en granulé.*

**Figure II.5:** *Les compositions de datte.*

**Figure II-6 :** *Noyau de dattes.*

**Figure II.7 :** *Principes de fabrication des charbons actifs.*

## ***Deuxième partie expérimentale***

### **Chapitre I : Matériels et méthodes**

**Figure I.1 :** *Les dattes et les noyaux des dattes*

**Figure I.2 :** *Matériels utilisés*

**Figure I.3 :** *Les noyaux de dattes broyés et le charbon actif (les noyaux de dattes)*

**Figure I.4 :** *Etapas d'activation chimique par l'acide phosphorique du charbon (Noyaux de Dattes).*

**Figure I.5 :** *Courbe d'étalonnage des phosphates*

**Figure I.6 :** *Spectrophotomètre UV - Visible*

**Figure I.7 :** *Dispositif expérimental des essais d'adsorption*

**Figure I.8 :** *Les prélèvements effectués au cours du temps (charbon actif)*

## **Chapitre II : Possibilités de rétention des phosphates sur un charbon préparé à partir des noyaux de dattes variété (Deglet noir)**

*Figure II.1: Evolution des phosphates en fonction du temps (cas du charbon brute préparé par les noyaux de dattes ND)*

*Figure II.2: Rendement d'élimination du phosphate en fonction du temps (cas du charbon brute préparé par les noyaux de dattes ND)*

*Figure II.3: Evolution de phosphate en fonction du temps sur un charbon préparé par les noyaux de dattes (ND)*

*Figure II.4: Rendement d'élimination du phosphate en fonction du temps  
Sur un charbon actif préparé par les noyaux de dattes ND*

*Figure II.5 : Variation de la concentration résiduelle du phosphate en fonction de la dose du charbon brut préparé par les noyaux de dattes ND*

*Figure II.6 : L'abattement du phosphate sur le charbon brut préparé par les noyaux de dattes ND*

*Figure II.7 : Variation de la concentration résiduelle du phosphate*

*Figure II.8 : L'abattement du phosphate sur le charbon actif préparé par les noyaux de dattes ND*

*Figure II.9 : Rendements d'élimination des phosphates sur les deux adsorbants ( CBND et CAND)*

*Figure II.10: Isotherme de Freundlich de phosphate sur le charbon brute*

*Figure II.11 : Isotherme de Langmuir des phosphates sur le charbon brute*

*Figure II.12: Isotherme de Freundlich de phosphate sur le charbon actif*

*Figure II.13 : Isotherme de Langmuir de phosphate sur le charbon actif*

*Figure II.14 : Concentrations résiduelles du phosphate en fonction du pH  
( $C_0 = 10 \text{ mg/l}$  ; dose du charbon actif = 0.8 g)*

## ***LISTE DES TABLEAUX***

***Tableau II.1*** : Les avantages et les inconvénients du CAP. ( Degremont, 2005).

***Tableau II.2*** : Les avantages et les inconvénients de CAG (C. Gomella et H. Guerrée, 1983).

***TABLE.II.3***: Les avantages et les inconvénients de l'activation chimique et physique.

***Tableau I.1*** : Etablissement de la courbe d'étalonnage des phosphates.

***Tableau II.1*** : Constantes de Freundlich et de Langmuir obtenues pour le charbon brut et charbon actif préparés par les noyaux de dattes.

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

### Introduction générale :

Les phosphates font partie des anions assimilables par le corps de l'être humain (Rodier, 1984). Quelque soit leur origine (domestique, industrielle ou agricole), leur présence dans les eaux à fortes concentration (teneurs supérieures à 0,2 mg/l) favorise le développement massive d'algues, lesquelles conduisent à l'eutrophisation des lacs et des cours d'eau (Rodier, 1984; Potelon et Zysman, 1998).

Il existe plusieurs procédés conventionnels pour l'élimination des phosphates a partir les eaux contaminées tel que les traitements biologiques (Cemagref, 2004; Villemur, 2009) et les procédés physico-chimiques qui sont basés sur des phénomènes de précipitation de sels de calcium, de fer ou d'aluminium (Tchobanoglous et al ,2003) ou sur coagulation floculation du sulfate d'aluminium (Youcef et Achour, 2005) ou bien par l'adsorption sur l'argile; Youcef et al., 2014.,Shanableh et Elsergany, 2013).

De nos jours la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières non classiques, concrètement à partir des déchets végétaux (M.L.Sekirifa, M.Hadj-Mahammed, 2005). Le charbon actif est l'un des matériaux adsorbants le plus utilisé pour la filtration de l'eau et des liquides. C'est un matériau doté d'une structure poreuse extrêmement complexe et présentant une très grande surface spécifique pouvant ainsi adsorber une grande variété de substance.

Parmi les différents matériaux de source végétale pour la production de charbon actif sont : les coques de noix de coco, les coques d'amandes de noisettes et de noix, la pulpe de pomme ainsi que les noyaux d'olives et les noyaux de dattes (Laila B. Khalil, 1999) (F.Rodriguez-Reinoso, J.M. Molina-Sabio,1985). Une quantité importante de noyaux de datte sont générées chaque année et constituent une source significative de déchets agricoles. De tels sous produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets. Les noyaux de dattes ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption.

L'objectif de notre travail est de développer une technique de dépollution par sorption simple, performante et respectueuse de l'environnement sur des supports disponibles et peu coûteux. Nous avons étudié l'adsorption des phosphates sur des charbons bruts et actifs préparés par les noyaux de dattes. Le présent travail porte sur deux parties essentielles.

- Une partie bibliographique qui comporte deux chapitres :

- ❖ Dans le premier chapitre une étude bibliographique sur l'origine des phosphates et son impact sur la santé humaine et l'environnement.
- ❖ Le deuxième chapitre, concerne les généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption et la description de ce phénomène.
- Une seconde partie pratique qui comporte deux chapitres :
  - ❖ Dans le premier chapitre, une étude approfondie pour transformer les noyaux des dattes en charbon actif, méthode d'activation.
  - ❖ Le deuxième chapitre présente les résultats et discussions.
- Enfin, nous terminerons avec une conclusion générale qui donnera un rappel sur l'objectif du mémoire et qui rassemblera tous les résultats des essais réalisés.

**PREMIÈRE PARTIE**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

# **CHAPITRE I**

## **LES PHOSPHATES DANS LES EAUX USÉES ORIGINES ET IMPACTS**



## I.1.Introduction

Les phosphates sont des composés qui contiennent du phosphore. Bien que toxique à l'état pur, le phosphore est l'un des éléments indispensables à la vie. On le retrouve donc souvent combiné à d'autres produits, notamment pour former les phosphates, ou dissout dans l'eau. Différents phosphates sont nécessaires aux plantes et aux animaux pour leurs cellules et leurs squelettes. On retrouve du phosphore dans plusieurs aliments, notamment dans les viandes, ainsi que dans des boissons, sous forme par exemple d'acide phosphorique.

Dans ce chapitre on va donner un aperçu général sur les phosphates (origine, forme chimique, impacts sur la santé humaine ainsi que sur l'environnement).

## I.2. Le phosphore dans les eaux résiduaires

### I.2.1. Origine du phosphore

Le phosphore présent dans les effluents domestiques, issue du métabolisme humain, des lessives, des rejets industriels et agricoles est présent sous différentes formes :

Les sources du phosphore sont multiples, il provient de (Villebrun, 1989 ; Dernas et al., 1994) :

- Du métabolisme humain : un homme excrète entre 1 et 2 grammes de P par jour. Il s'agit de l'apport principal en phosphore dans les cours d'eau.
- Des produits lessiviels et de nettoyage : 1 à 2 grammes de P par jour et par habitation (en diminution) ;
- Des rejets industriels : les effluents d'industries agro-alimentaires, d'abattoirs, de laverie industrielles, d'industries de traitement de surface et d'industries chimiques spécialisées. Ils véhiculent une quantité de composés phosphorés à peu près équivalente à celle des eaux usées domestiques, pour des régions relativement urbanisées ;
- Les rejets agricoles ou d'origine naturelle sont retenus dans les sols et ne se retrouvent pas dans les eaux usées. Les eaux de surface peuvent éventuellement en contenir en raison de l'érosion et du ruissellement entraînant des particules de sol dans les cours d'eau.

### I.2.2. Formes chimiques du phosphore

Le phosphore est un élément chimique non métallique abondant dans la nature. Il est le onzième constituant de la croûte terrestre (0,12%) (Beaudin, 2006) où il se combine à d'autres éléments pour former un grand nombre de minéraux. Il fait parti des cinq éléments nutritifs essentiels

## Chapitre I: Les Phosphates dans les eaux usées origines et impacts

(carbone, hydrogène, oxygène, azote et phosphore) à la croissance des végétaux. Dans sa phase solide, le phosphore élémentaire se présente sous trois formes allotropiques (Figure 1.1). Il existe sous 3 formes allotropiques : le phosphore blanc ou jaune, très toxique qui s'enflamme spontanément à 34° C en présence d'oxygène, le phosphore rouge obtenu à partir du précédent par chauffage prolongé

Le phosphore des eaux usées, particulaire ou soluble, est essentiellement constitué de :

➤ De phosphore inorganique (essentiellement des polyphosphates) et des orthophosphates dont une part provient de l'hydrolyse des premiers ;

➤ De phosphore organique : phospho-lipides, esters, polynucléotides, ATP, ADP, ...

Les phosphates de sodium et de potassium sont solubles dans l'eau, les phosphates monocalciques et les phosphates de magnésium le sont également, mais dans une moindre mesure. Les autres phosphates sont insolubles. Le phosphore total est la somme du phosphore inorganique et organique (Deronzier *et* Choubert, 2004).

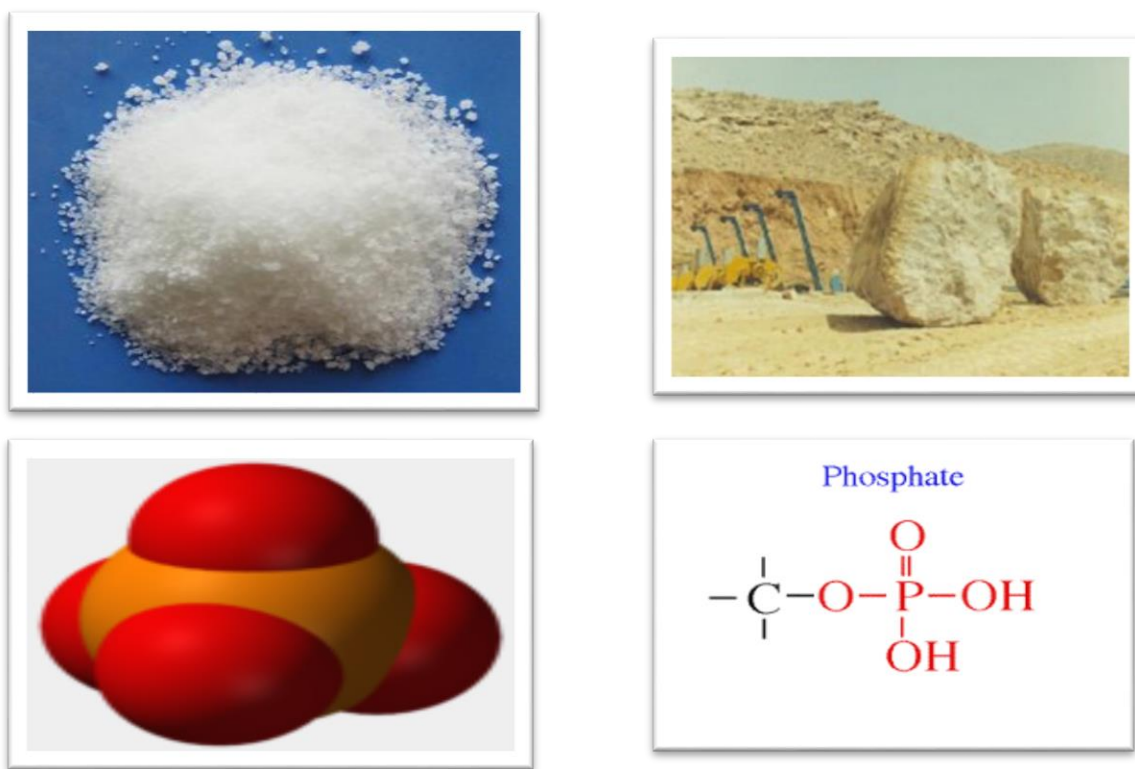


Figure I.1. Les différentes formes des phosphates (Deronzier *et* Choubert, 2004).

### I.2.3 Méthodes d'analyses du phosphore

La norme NF-EN 1189 « *Qualité de l'eau– Dosage du phosphore – Dosage spectrométrique à l'aide du molybdate d'ammonium* » spécifie des méthodes de dosage des orthophosphates, des polyphosphates hydrolysables, et du phosphore total.

- Les polyphosphates hydrolysables sont dosés après transformation par hydrolyse par l'acide sulfurique en orthophosphates .
- Le phosphore total est dosé après transformation en orthophosphates. La Norme NF EN 1189 propose deux méthodes d'extraction minéralisation du phosphore : l'une à l'aide de persulfate, l'autre, plus énergique, à l'aide de l'acide sulfurique et nitrique. Le (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) propose une méthode d'extraction plus efficace à l'aide des acides perchlorique et nitrique.

Le choix de la méthode de minéralisation se pose essentiellement pour la mesure du phosphore total des boues de stations d'épuration. Si l'extraction à l'aide du persulfate est incomplète dans les boues, celle à l'aide des acides perchlorique et nitrique donnerait satisfaction. Notons que d'autres méthodes de mesure du phosphore dans les boues, non normalisées, sont mises en œuvre. Elles sont généralement dérivées de mesures de phosphore dans le sol. L'extraction du phosphore consiste à calciner l'échantillon (à 550 °C) et à le soumettre à l'action d'un acide. Les charges ou concentrations en phosphore étant parfois exprimées en  $\text{PO}_4^{3-}$  pour les eaux usées et le rejet et souvent en  $\text{P}_2\text{O}_5$  pour les boues, précisons que 3,06 mg  $\text{PO}_4^{3-}$  et que 2,29 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  sont équivalents à 1 mg de phosphore (Rodier J., 1996).

### I.2.4. Concentration moyenne et quantité rejetée par équivalent habitant (EH)

En prenant pour hypothèse de calcul qu'un équivalent habitant rejette 60 g de  $\text{DBO}_5$ , la quantité moyenne de phosphore rejetée par un équivalent habitant (résultats enquête) est de :

- 3,1 g de P/EH dans le cas d'une station alimentée par un réseau séparatif ;
- 2,6 g de P/EH dans le cas d'une station alimentée par un réseau unitaire.

Notons que ces valeurs sont significativement inférieures au ratio de 4g P/EH encore fréquemment utilisé actuellement. Ce ratio était justifié lorsque le phosphore était largement présent dans la composition des détergents, alors qu'aujourd'hui il a été remplacé par des

adjuvants (citrate, silicate ou zéolites). Les concentrations moyennes en phosphore total obtenues lors de l'enquête menée par le (Cemagref) sont de :

➤ 12,3 mg de P/l dans le cas d'une station alimentée par un réseau séparatif ;

➤ 9,6 mg de P/l dans le cas d'une station alimentée par un réseau unitaire.

Ces valeurs se situent dans la gamme des valeurs rapportées par la littérature : 10 à 20 mgP/l correspondant à l'absence d'importantes quantités d'eaux parasites. Les orthophosphates représentent 60 à 85 % du phosphore total avec une concentration d'autant plus élevée que le temps de séjour dans le réseau de collecte est important.

### **I.3. Impacts de phosphate sur l'environnement et sur la santé humaine**

#### **I.3.1. Impact sur la santé**

On peut trouver le phosphore dans l'environnement en général sous forme de phosphate. Les phosphates sont des substances importantes pour le corps humain car ils sont un composant de l'ADN et ils participent à la distribution de l'énergie. On trouve aussi fréquemment des phosphates dans les plantes (Chapman, 1996).

L'homme a modifié radicalement les réserves naturelles de phosphate par l'addition d'engrais riche en phosphate dans le sol et en utilisant des détergents contenant des phosphates. On ajoute aussi des phosphates à certains aliments tels que le fromage, les saucisses et le jambon. Trop de phosphates peuvent provoquer des problèmes de santé, tels que de l'ostéoporose ou des problèmes aux reins. On peut aussi avoir des carences en phosphates qui sont dues à une utilisation intensive de médicaments provoquant des problèmes de santé. Le phosphore solide à l'état pur peut se présenter sous trois formes allotropiques: phosphore blanc, phosphore rouge et phosphore noir. Le phosphore blanc est la forme la plus dangereuse du phosphore que l'on connaît. Il est extrêmement toxique et, dans beaucoup de cas, l'exposition est fatale. Dans la plupart des cas les personnes qui meurent d'une exposition au phosphore blanc ont accidentellement avalé de la mort-aux-rats. Avant de mourir, on souffre généralement de nausées, de crampes d'estomac, et de somnolence. Le phosphore blanc peut provoquer des brûlures de la peau. En brûlant, le phosphore blanc peut endommager le foie, le cœur ou les reins (Chapman, 1996).

### I.3.2. Impact sur l'environnement

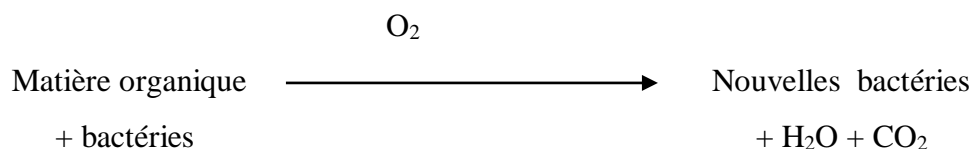
Le phosphore est souvent l'élément qui contrôle la productivité primaire des lacs et des rivières. Lorsque les concentrations en phosphore sont proches des concentrations naturelles, les algues et les plantes aquatiques se développent normalement. Ces dernières assurent alors de nombreuses fonctions essentielles au fonctionnement de l'écosystème aquatique (Mainstone et Parr, 2002). En excès, le phosphore provoque l'eutrophisation des lacs (Sharpley et al., 1995).

L'augmentation des concentrations de phosphore, suite à des activités anthropiques comme l'épandage d'engrais, peut entraîner l'eutrophisation de la rivière. Ce phénomène d'eutrophisation se traduit par une croissance excessive du périphyton et des plantes aquatiques submergées dans les tronçons où l'intensité lumineuse, essentielle à la photosynthèse, n'est pas amoindrie par une trop forte turbidité. Aux tronçons de cours d'eau de faible profondeur, les algues et les plantes aquatiques peuvent recouvrir complètement le lit de la rivière.

### I.4. Déphosphatation dans les eaux usées

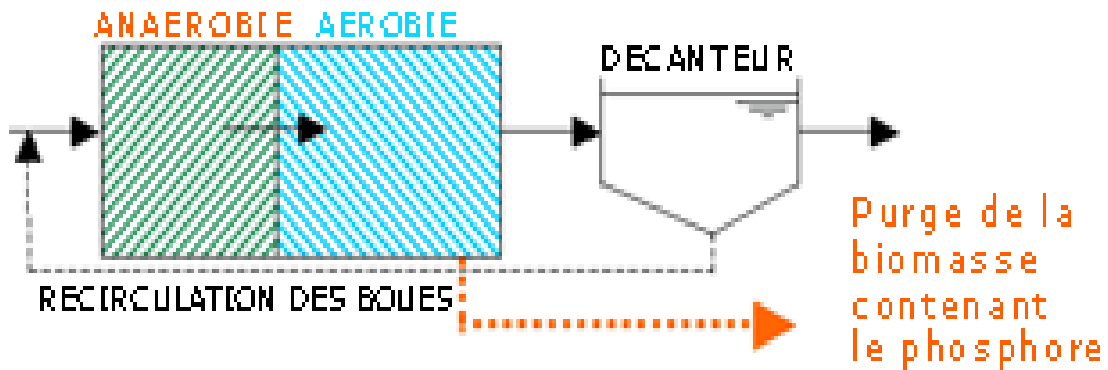
#### I.4.1. Déphosphatation biologique

Le traitement biologique, au sens large, englobe d'une part l'assimilation du phosphore par la biomasse pour ses besoins métaboliques minimaux, et d'autre part la suraccumulation du phosphore par des bactéries déphosphatantes au-delà de leurs besoins métaboliques (Déronzier et al, 2001). Le phosphore est un composant essentiel à la biomasse épuratoire, bactéries et protozoaires ; ce qui représente de l'ordre de 1 à 2 % de la matière sèche des boues activées non déphosphatantes, exprimées en matière volatile en suspension (Comeau, 1986 in Déronzier et al, 2001). Le phénomène est représenté comme suit :



Le phosphore joue un double rôle chez les microorganismes : il entre en jeu dans la constitution de la cellule (phase de croissance) et présente également un grand intérêt énergétique (phase nutritionnelle). Dans les conditions normales de fonctionnement, le phosphore est piégé à près de 1 voire 2% dans la boue, le mécanisme de suraccumulation nécessite un schéma de traitement particulier par une alternance de phases anaérobies et aérobies (Audic et al, 1994). La déphosphatation biologique fait intervenir les étapes suivantes :

- ❖ En zone anaérobie : il y'a synthèse de polyhydroxybutyrate (PHB) via l'acétate produit à partir du carbone de l'eau brute, le relargage par les micro-organismes déphosphatants du phosphore inorganique et l'initiation du système enzymatique polyphosphate kinésique. Cette zone doit présenter des valeurs d'oxydo-réduction inférieures à celles témoins d'une dénitrification et supérieures à celles d'une réduction des sulfates.
- ❖ En zone aérobie : il y'a consommation des réserves de polyhydroxybutyrate (PHB) et suraccumulation du phosphore sous forme de granules par l'expression du système enzymatique préalablement initié.



Le rendement de la déphosphatation biologique est lié à la concentration de substrats simples facilement biodégradables contenus dans les eaux usées ou pouvant être éventuellement générés en anaérobiose, au rapport DBO/P (ou DCO/P) des eaux usées qui intervient au niveau du rendement d'assimilation, à l'existence de conditions anaérobies et aérobies réelles dans les réacteurs concernés, au respect de temps de séjour suffisants dans les réacteurs anaérobies et aérobies pour que les réactions de relargage puis de réabsorption soient complètes et à l'âge des boues.



Figure I. 2 : Fonctionnement d'une bactérie déphosphatante en conditions aérobie et anaérobies.

([www.gls.fr/](http://www.gls.fr/) mémotech n°23)

Les facteurs influençant la déphosphatation biologique sont (Cemagref, 2004) :

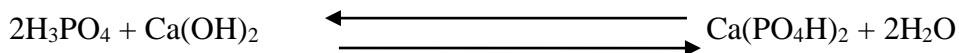
- ❖ La DCO facilement biodégradable : La composition de l'eau usée influence de manière prépondérante l'efficacité du processus de déphosphatation biologique.
- ❖ L'acétate et le propionate sont les substrats de choix pour les bactéries pour une élimination maximale du phosphore ;
- ❖ Le pH : le pH est un facteur important régissant la déphosphatation biologique et intervient précisément au cours de la phase d'anaérobiose. Un pH bas entraîne une diminution du phosphore relargué, tandis qu'un pH élevé nécessite de l'énergie supplémentaire pour le transport de l'acétate ;
- ❖ La température : l'augmentation de la température favorise l'élimination biologique du phosphore par augmentation de la vitesse de relargage et d'absorption.
- ❖ La présence d'oxygène et de nitrates : En milieu anaérobie, la présence d'oxygène ou de nitrates inhibe le phénomène de relargage des bactéries déphosphatantes aérobies facultatives intervenant dans le processus de dénitrification. Ces dernières oxydent les acides gras à l'aide des nitrates au lieu de les transformer en poly- $\beta$ -alcanoates.

La déphosphatation biologique est un procédé particulièrement délicat à mettre en oeuvre. Son efficacité dépend d'un suivi régulier et rigoureux qui peut être assuré seulement dans de grandes installations, du fait de la présence permanente d'agents d'exploitation. Les rendements d'élimination varient entre 60 et 70%.

### **I.4.2. Déphosphatation chimique**

La précipitation consiste à ajouter un réactif dans la solution phosphorée pour faire précipiter un sel de phosphore très insoluble qui est ensuite séparé de la phase liquide par filtration ou décantation. Les principaux réactifs utilisés en France sont des sels métalliques, plus précisément, des sels d'ions trivalents tels que le fer et l'aluminium. Lors de l'ajout d'ions métalliques, il peut se former d'autres composés si les ions métalliques s'associent avec d'autres liants (Durrant, 1999). Le dosage des réactifs dépend donc énormément des caractéristiques de l'effluent à traiter (pH, concentration en phosphore, dureté de l'eau...), de la dose à injecter, de la fréquence d'ajout, .....

L'ajout de la chaux dans la solution à traiter aboutit à la précipitation du dihydrogénophosphate de calcium à un PH optimal de 6 à 7 selon la réaction suivants (Degrémont , 1989) :



La décantation de cette composé est rapidement mais présente une solubilité résiduelle élevée (130 à 300 mg/l  $\text{P}_2\text{O}_5$  selon la température ). Le fer se trouve en solution sous forme di ou trivalente selon le pH. La réaction mise en jeu a besoin de beaucoup d'oxygène, les ions ferreux et ferriques assurent une bonne efficacité d'élimination à différents pH (ferriques plutôt à pH acide, et ferreux plutôt à pH alcalin). Dans tous les cas une bonne efficacité d'élimination est obtenue à pH 7 (qui est le pH des eaux usées). Les ions Fe sont ajoutés en excès en solution à cause des réactions de compétition en fonction de la composition de l'eau. L'aluminium est ajouté dans la solution la plupart du temps sous forme de sulfate d'aluminium. Dans les conditions de stoechiométrie, l'ion aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ) réagit avec un ion phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

En réalité, le dosage à appliquer est un dosage en excès de Al pour les mêmes raisons que le fer. Le pH de l'effluent à traiter est d'une importance particulière pour la précipitation de l'aluminium. L'efficacité maximale du sulfate d'aluminium se situe aux alentours de pH 5,5-6,5. Cependant, pour une élimination plus efficace, le pH de la solution doit être légèrement supérieur pour anticiper une baisse de pH causée par un excès de sel d'aluminium. Le sel  $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$  est parfois utilisé avec des effluents acides : sa réaction avec le phosphore libère des  $\text{OH}^-$  qui tamponnent le milieu. Le rendement de déphosphatation grâce aux sels de fer ou d'aluminium est d'autant plus élevé (entre 75 et 95%) que les eaux usées sont chargées en phosphore. Les atouts majeurs de la déphosphatation physico-chimique sont un rendement d'élimination du phosphore élevé et une mise en œuvre aisée (CEEP Phosphate2, 1998). Cependant, elle se caractérise par un coût de fonctionnement non négligeable (les réactifs employés sont introduits en excès) et une production de boues importante qui doivent ensuite être stockées dans des centres d'enfouissement (CET) Classe I.

### I.5.principaux paramètres physico-chimiques et chimiques

Ils résultent de l'introduction dans un milieu des substances conduisant à son alternation, se traduisant généralement par des modifications des caractéristiques physico-chimique du milieu récepteur. La mesure de ces paramètres se fait au niveau des rejets, à l'entrée et à la sortie des usines de traitement et dans les milieux naturels.



### **I.5.1. Température**

La température de l'eau joue un rôle important par exemple en ce qui concerne la solubilité des sels et des gaz dont, entre autres, l'oxygène nécessaire à l'équilibre de la vie aquatique. Par ailleurs, la température accroît les vitesses des réactions chimiques et biochimiques d'un facteur 2 à 3 pour une augmentation de température de 10 degrés Celsius (°C). L'activité métabolique des organismes aquatiques est donc également accélérée lorsque la température de l'eau s'accroît. La valeur de ce paramètre est influencée par la température ambiante mais également par d'éventuels rejets d'eaux résiduaires chaudes. Des changements brusques de température de plus de 3° C s'avèrent souvent néfastes.

### **I.5.2. pH**

Le pH est une mesure de l'acidité de l'eau c'est-à-dire de la concentration en ions d'hydrogène (H<sup>+</sup>). L'échelle des pH s'étend en pratique de 0 (très acide) à 14 (très alcalin) ; la valeur médiane 7 correspond à une solution neutre à 25°C. Le pH d'une eau naturelle peut varier de 4 à 10 en fonction de la nature acide ou basique des terrains traversés. Des pH faibles (eaux acides) augmentent notamment le risque de présence de métaux sous une forme ionique plus toxique. Des pH élevés augmentent les concentrations d'ammoniac, toxique pour les poissons.

### **I.5.3. Conductivité électrique (EC)**

La conductivité électrique (EC) est une expression numérique de la capacité d'une solution à conduire le courant électrique. La plupart des sels minéraux en solution sont de bons conducteurs. Par contre, les composés organiques sont de mauvais conducteurs. La conductivité électrique standard s'exprime généralement en milli siemens par mètre (mS/m) à 20 °C. La conductivité d'une eau naturelle est comprise entre 50 et 1500 µS/cm. L'estimation de la quantité totale de matières dissoutes peut être obtenue par la multiplication de la valeur de la conductivité par un facteur empirique dépendant de la nature des sels dissous et de la température de l'eau. La connaissance du contenu en sels dissous est importante dans la mesure où chaque organisme aquatique a des exigences propres en ce qui concerne ce paramètre. Les espèces aquatiques ne supportent généralement pas des variations importantes en sels dissous qui peuvent être observées par exemple en cas de déversements d'eaux usées.

### **I.5.4. Potentiel redox (Eh)**

Dans les systèmes aqueux, le potentiel redox (ou disponibilité en électrons) affecte les états d'oxydation des éléments (H, C, N, O, S, Fe...). Dans une eau bien oxygénée, les conditions

d'oxydation dominant. Quand les concentrations d'oxygène diminuent, le milieu devient plus réducteur ce qui se traduit par une réduction du potentiel redox. Dans les eaux naturelles, des comparaisons relatives de l'évolution du potentiel redox peuvent être utiles pour suivre les degrés de changement du système aquatique. Le potentiel redox se mesure en mV.

### **I.5.5.Matières en suspension (MES)**

Les matières en suspension comprennent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Elles incluent les argiles, les sables, les limons, les matières organiques et minérales de faible dimension, le plancton et autres micro-organismes de l'eau. La quantité de matières en suspension varie notamment selon les saisons et le régime d'écoulement des eaux. Ces matières affectent la transparence de l'eau et diminuent la pénétration de la lumière et, par suite, la photosynthèse. Elles peuvent également gêner la respiration des poissons. Par ailleurs, les matières en suspension peuvent accumuler des quantités élevées de matières toxiques (métaux, pesticides, huiles minérales, hydrocarbures aromatiques polycycliques...). Les matières en suspensions sont exprimées en mg/l.

### **I.5.6.Demande chimique en oxygène (DCO) :**

C'est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques y compris les matières biodégradables et non biodégradables par voie chimique. Vu la simplicité de mesure de DCO et sa précision, il s'est avéré nécessaire des corrélations entre la DBO5 et la DCO ainsi le rapport DCO /DBO5 des eaux usées urbaines est proche de 2 le rapport DCO/DBO5 des effluents domestiques est de 1,9 à 2,5.

### **I.5.7. Demande biochimique en oxygène (DBO5) :**

Le rejet d'eaux résiduares industrielles en grandes quantités restreintes provoque un accroissement considérable de la charge organique [13], consommation d'oxygène en 5 jours, à 20°C, résultant de la métabolisation de la pollution biodégradable par des microorganismes de contamination banale des eaux, cette activité consommatrice d'oxygène, est à l'origine de l'autoépuration des eaux. L'effet principal d'un rejet de matières organiques dégradables dans le milieu naturel est la consommation d'O<sub>2</sub> qui en résulte. Les estimations de la demande biochimique en O<sub>2</sub> ont donc pour but d'évaluer cette nuisance et d'en estimer les effets.

### **I.5.8.Eléments en solution**

Les chlorures (Cl<sup>-</sup>) et les sulfates (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) font généralement l'objet d'un suivi particulier. Une forte teneur en chlorures peut indiquer une pollution par des eaux usées domestiques (sels

régénérants utilisés dans les lave-vaisselle) ou par certaines eaux usées industrielles. Les pics de concentration en chlorures s'observent le plus souvent en période de gel (sels de déneigement). Les eaux usées de nombreuses industries peuvent également contenir des sulfates. Ce sont surtout les changements brusques et importants des teneurs en chlorures et sulfates qui se révèlent néfastes. D'autres ions tels que le calcium ( $\text{Ca}^{++}$ ), magnésium ( $\text{Mg}^{++}$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ), fluor ( $\text{F}^-$ ) peuvent être également mesurés. Les éléments en solution sont exprimés en mg/l.

### **I.6.conclusion**

Le phosphore est introduit dans l'environnement aquatique par différentes sources ponctuelles, principalement par les traitements des eaux usées municipales et industrielles. De plus, ces dernières contribuent significativement à l'eutrophisation des lacs. La protection de l'environnement aquatique vis-à-vis de l'eutrophisation est aujourd'hui une réoccupation majeure ; ce phénomène est lié au déversement d'eaux usées plus ou moins épurées dans les milieux récepteurs. A l'heure actuelle, les techniques extensives couramment employées ne sont plus suffisantes pour répondre à ces problèmes. Plusieurs techniques intensives sont déjà employées pour traiter la pollution phosphorée.

**CHAPITRE II**

**GÉNÉRALITÉS SUR L'ADSORPTION ET**

**SUR LES ADSORBANTS**

### II.1. Introduction

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement de divers effluents et apporté ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement. Plusieurs adsorbants sont utilisés pour le traitement de ces eaux. Le charbon actif est l'adsorbant privilégié pour le traitement des eaux et bien d'autres applications. Son efficacité dans l'élimination de gaz polluants, de composés organiques et inorganiques toxiques, justifie sa pérennité et sa dominance jusqu'à nos jours. Cependant ce matériau fabriqué à l'échelle industriel possède des inconvénients liés à sa saturation en polluants, et sa régénération est coûteuse. Actuellement beaucoup de travaux scientifiques et de praticiens industriels s'orientent vers la voie du développement durable en utilisant de matériaux nouveaux moins coûteux, issus pour la majorité d'entre eux de la nature c'est le cas des noyaux de dattes.

### II.2. Description générale de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) (Desjardins., 1990 ; El Azzouzi., 1999 ; Arias et coll., 2002). La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique (El Azzouzi., 1999 ; Rachidi., 1994; Mechrafi, 2002).

#### II.2.1 Types d'adsorption

##### II.2.1.1. Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals (Desjardins, 1990).

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol<sup>-1</sup> tout au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé (El Azzouzi, 1999 ; El Madani, 2004).

### **II.2.1.2.Adsorption chimique**

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal mol<sup>-1</sup> contre quelques Kcal mol<sup>-1</sup>) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée (Rachidi, 1994 ; Mekaoui, 2001).

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption. Il est à noter également que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de réaction chimique.

## **II.3.Paramètres influant sur l'adsorption**

La capacité d'adsorption d'un solide dépend d'un certain nombre de paramètres, on peut citer :

### **II.3.1. La surface spécifique :**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant (A.ABID, B.GUIRIDA, 2011, P 7-9).

### **II.3.2.La température :**

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint

rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption (A.ABID, B.GUIRIDA, 2011, P 7-9 ; S.BENDOUCHE, 2009, p 33).

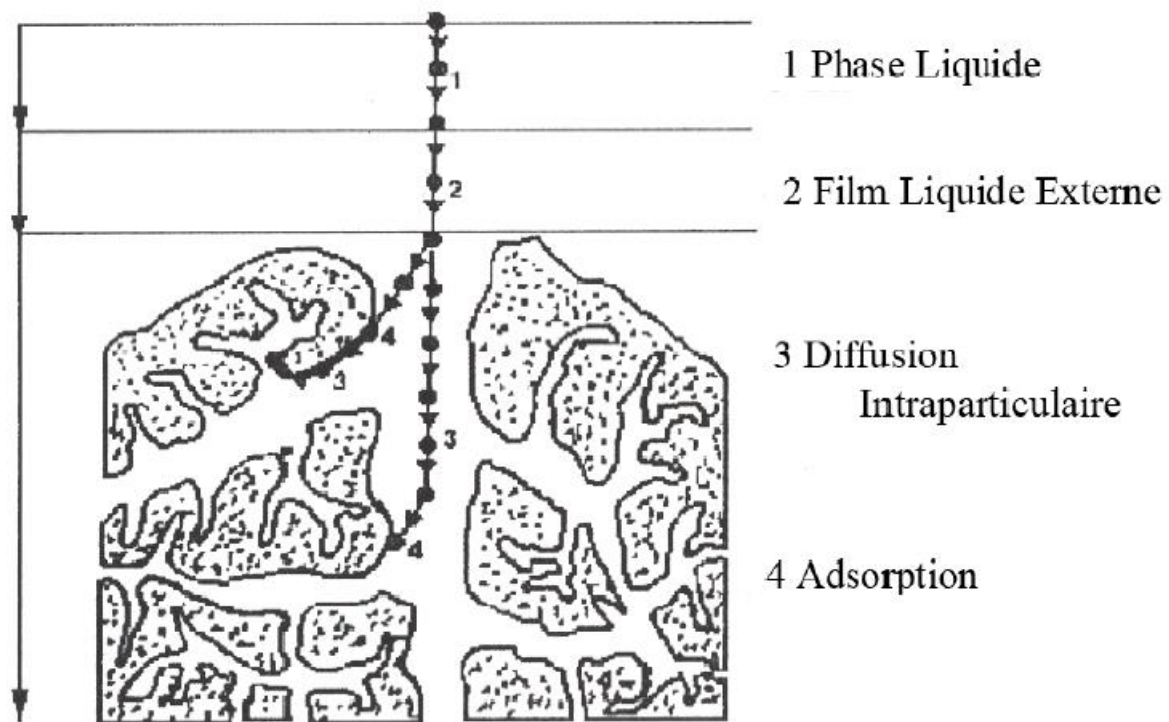
### II.3.3. Le PH :

Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption (A.ABID, B.GUIRIDA, 2011).

## II.4. Description du mécanisme d'adsorption

### II.4.1. Cinétique d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.1, représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide (Oubagha, 2011).



**Figure II.1** : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Robert et al, 2002).

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes (Barka, 2008) :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

### II.4.2. Isothermes d'adsorption

#### II.4.2.1. Modèle de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se mettent en place (Mueller-Harvey I, 1989). Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes : C'est un modèle simple qui est basé sur les hypothèses suivantes : l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée) et chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées). Il est applicable à l'adsorption mono moléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre.

$$Q_e = Q_m \cdot [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)]$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $K \cdot C_e$  peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide:

$$Q_e = Q_m \cdot K_L \cdot C_e$$

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$1/Q_e = [(1/Q_m \cdot K_L) \cdot (1/C_e) + (1/Q_m)]$$

#### II.4.2.2. Modèle de Freundlich

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents) utilise le modèle d'adsorption de Freundlich qui ne repose sur aucune théorie particulière. L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

Où  $K_F$  et  $1/n$  sont les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité



d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire par l'équation suivante :

$$\log Q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_F$ . L'extrapolation de cette équation pour  $C = C_0$  (concentration initiale en soluté), à condition que  $C_0 = \text{Constante}$ , donne la capacité ultime d'adsorption ( $Q_m$ ) dans le domaine de concentration étudié.

### II.5. Types d'adsorbants

#### II.5.1. Les charbons actifs

##### II.5.1.1. Définition

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> d'où sa grande capacité d'adsorption. La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers (J. Omlin, L.2010). Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres (L. Meljac,2004), elle est représentée sur la (figure II.2).



**Figure II.2** : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique.

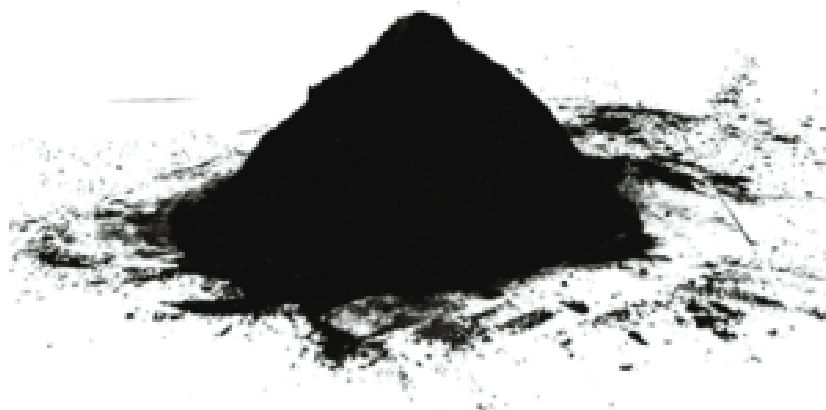
##### II.5.1.2. Différents types de charbon actif

###### a) Origine végétale

Le charbon végétal actif est obtenu par carbonisation de la matière végétale grâce à un procédé appelé activation. La surface d'adsorption est ensuite augmentée. Ce procédé a pour effet de créer à la surface du charbon d'innombrables pores ou orifices microscopiques qui vont attirer les molécules des différentes substances chimiques [(C. Brasquet, J. Oussy, E. Subrenat,1996 ).

### b) Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres (100  $\mu\text{m}$ ) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide (N. Yahiaoui,2012).



**Figure II.3 :** Charbon actif en poudre(CAP).

Le tableau II.1 suivant résume quelques avantages et inconvénients du charbon en poudre.

**Tableau II.1 : Les avantages et les inconvénients du CAP.** ( Degremont, 2005)

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"><li>• Les CAP sont environ 2 à 3 fois moins chers que les CAG (peu coûteux).</li><li>• Leur dosage en quantité réglable peut suivre la concentration des polluants si celle-ci est connue.</li><li>• Leur cinétique d'adsorption est rapide.</li><li>• Favorise la décantation</li><li>• Leur emploi ne nécessite qu'un investissement réduit quand le traitement ne comporte qu'une étape de floculation-décantation</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• La régénération est impossible.</li><li>• Il est difficile d'éliminer les dernières traces d'impuretés sans addition d'un excès.</li><li>• La détection des points de pollution est problématique.</li><li>• La concentration applicable est limitée à 80 mg/l.</li><li>• Il est utilisé essentiellement à l'occasion de dosages discontinus ou de faible importance.</li></ul>

### c) Charbon actif en grain (CAG)

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre (1 mm), un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption (N. Yahiaoui,2012).



**Figure II.4 :** Charbon actif en granulé

Le tableau II.2 suivant résume quelques avantages et inconvénients du charbon en grain.

**Tableau II.2 :** Les avantages et les inconvénients de CAG (C. Gomella et H. Guerrée,1983)

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"><li>• Le CAG est utilisé sous forme de lit filtrant.</li><li>• Il est facile à manipuler.</li><li>• Sa régénération est possible.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• La cinétique d'adsorption est lente.</li><li>• Il est plus coûteux que le CAP.</li></ul>

### II.5.2. Les adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

#### ➤ Les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activés pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes.

#### ➤ Les zéolithes

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , de formule globale  $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$  où M représente le

plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n \geq 1$ . Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différent par la valeur de  $n$  et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m<sup>2</sup> /g. mais, ils présentent une bonne sélectivité.

### ➤ Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub> qui conduit à un produit de composition approximative Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5 H<sub>2</sub>O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m<sup>2</sup> /g (ACS Monograph,1968).

### ➤ Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)<sub>4</sub> en phase aqueuse, obtenus par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m<sup>2</sup> /g [Moreno-castilla,C,2004].

### **I.5.3.Les adsorbants à base de polymère**

Ce sont pour la plupart des produits en développements qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère dustyrène et du divinylbenzène : le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité interchaînes à la structure. Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 m<sup>2</sup> /g (Robert. L ; Dardel. F,1988).

### II.6. Etude de la préparation de charbon actif à partir d'un matériau organique : noyaux de dattes.

#### II.6.1. Les dattes et les noyaux des dattes

##### a) Les dattes

Le palmier dattier a été dénommé *Phoenix dactylifera* par Linné en 1734 [Pierre Munier,1973]. Le terme Phoenix proviendrait de phoinix nom du dattier chez les Grecs de l'Antiquité qui le considéraient comme l'arbre des Phéniciens (Muriel Gros-Balthazard, Claire Newton,2013), le fruit du palmier dattier (datte) est une baie sous forme allongée, oblongue ou arrondie (A-C Benchelah and M Maka.2008) contenant deux parties sont présentées dans la figure II. 5.

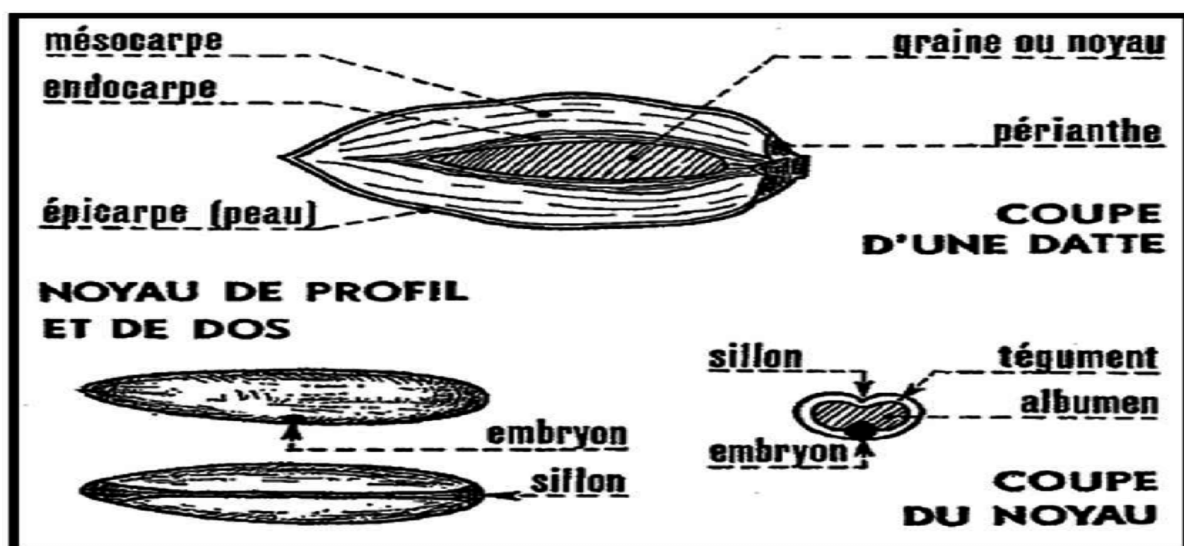


Figure II.5: Les compositions de datte.

##### ❖ Les variétés de dattes :

Elles se différencient par leur saveur consistence la forme, la couleur, le poids et les dimensions (M Buelgued,j, 2001) .En Algérie, il existe plus de 940 cultivars de dattes (S Hannachi, D Khitri, A Benkhalifa,1998), les principales variétés cultivées sont :

- **La Deglet Nour** : variété commerciale par excellence, c'est une datte demi- molle, considéré comme étant la meilleure variété de la datte du fait de son aspect. Son onctuosité et sa saveur. A maturité, la datte est d'une couleur brune ambrée avec un épicarpe lisse légèrement plissé et brillant, le mésocarpe présente une texture fine légèrement fibreuse (Pierre Munier.1973).
- **Les variétés communes** : ces variétés sont de moindre importance économique par rapport à Deglet Nour. Les plus répandues sont : Ghars, Degla Beida et Mech Degla.

Les variétés de dattes dominantes en Algérie sont : Degla Beida, Mech Degla et Deglet Nour (Pierre Munier.1973).

### b) Noyaux de dattes (ND)

Le noyau est entouré d'un endocarpe parcheminé ; il est de forme allongée, plus ou moins volumineux, lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes, avec un sillon ventral; l'embryon est dorsal, sa consistance est dure et cornée (Figure II-6). Le noyau possède un albumen (endosperme) dur et corné dont l'embryon dorsal est toujours très petit par rapport à l'albumen (2 à 3 mm).

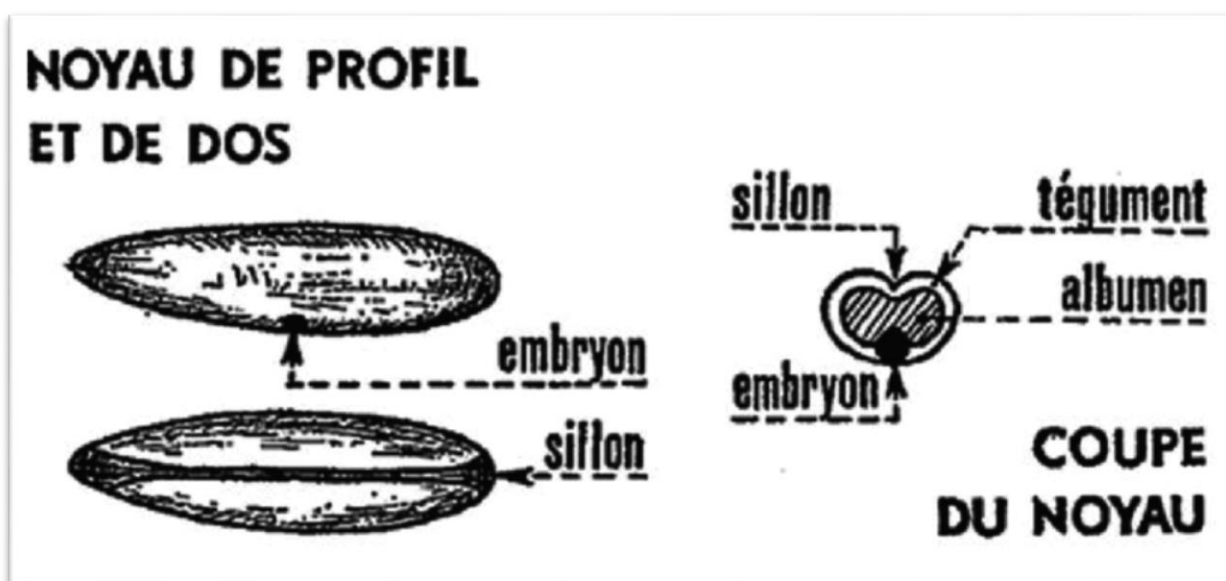


Figure II-6 : Noyau de dattes.

Le genre *Phoenix dactylifera* L. fait partie de la classe des Monocotyledones, d'une famille de plantes tropicales (Palme ou *Arecaceae*) est représentée par 200 genres et 2700 espèces réparties en six sous familles ; la sous famille des *Coryphoideae* elle-même subdivisée en trois tribus. Le palmier dattier est une plante dioïque. Il comporte des pieds males et des pieds femelles (*nakhla*). Il se multiplie aussi bien par semis de graines (noyau) que par plantation de rejets.

L'Algérie produit annuellement 450.000 tonnes de dattes qui peuvent présenter au minimum 10 % (45000 tonnes) de noyaux par an. Cette fraction est raisonnable pour l'installation de leurs transformations en matière première dans la production de charbon actif. La méthode de traitement est économique, peu coûteuse.

### II.6.2. Fabrication de charbon actif

Le principe de fabrication des charbons actifs réside dans l'obtention d'une matrice carbonée poreuse à partir de matériaux organiques contenant initialement du carbone. La carbonisation

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et sur les adsorbants

(ou pyrolyse) transforme le composé de départ en matériau carboné par décomposition thermique à haute température sous un courant continu de gaz inerte. Un schéma détaillant le phénomène de carbonisation selon Menéndez-Díaz et Martín- Gullón est présenté en figure 6. La matière première, basée sur une structure organique macromoléculaire, est décomposée thermiquement par des réactions de déshydratation intramoléculaires au cours desquelles il y a formation principalement de liaisons insaturées (C=C). Cette première étape entraîne l'obtention de produits primaires principalement sous forme gaz et vapeurs. Ces espèces peuvent entraîner la formation du charbon actif (réactions secondaires) mais dépendent fortement de la température et du temps de séjour. Au cours de cette étape différents phénomènes peuvent être observés :

- Pour des températures proches de 500°C, il y a peu de réactions secondaires et les composés obtenus sont principalement composés de produits primaires stabilisés tels que des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou des oléfines.
- Pour des températures proches de 1000°C, les réactions secondaires de type condensation Diels-Alder sont favorisées. Ces réactions permettent la formation de charbon actif par enrichissement en carbone et augmentation du caractère aromatique par rapport au précurseur.

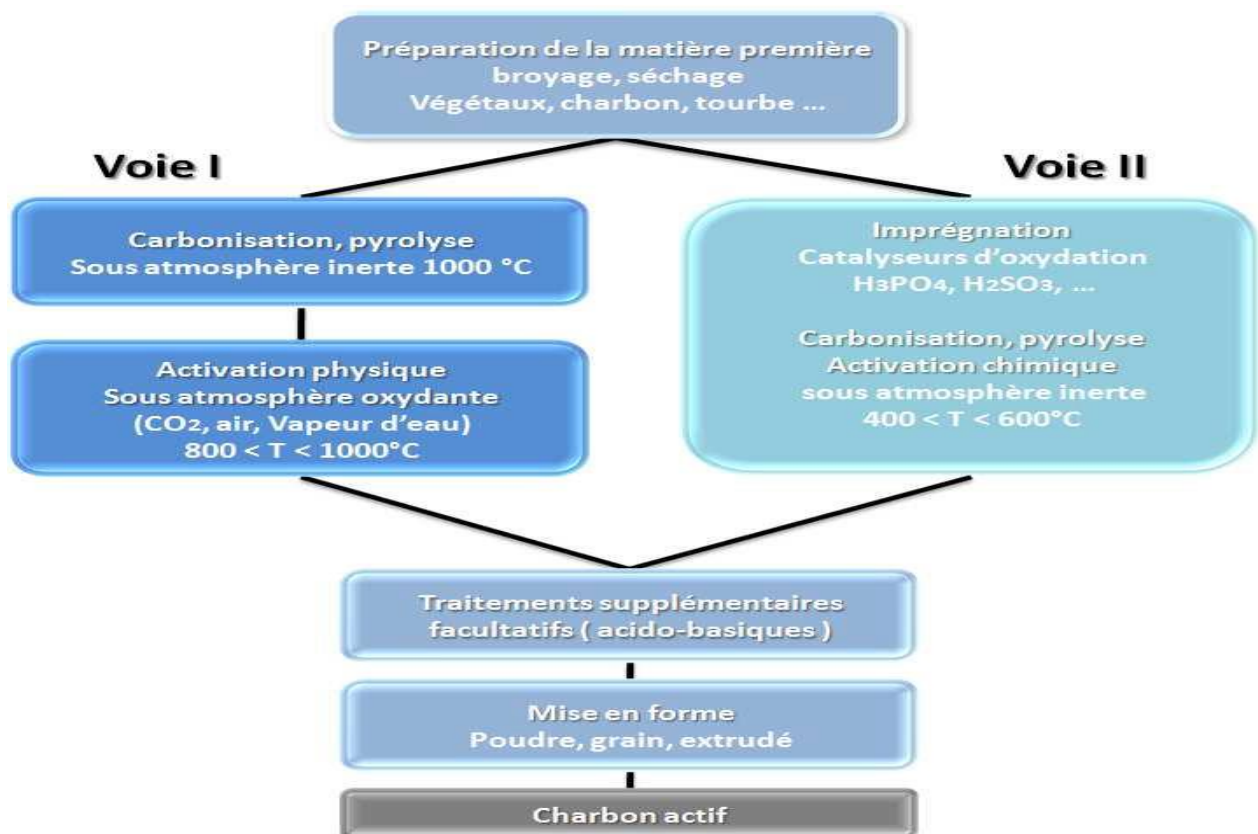
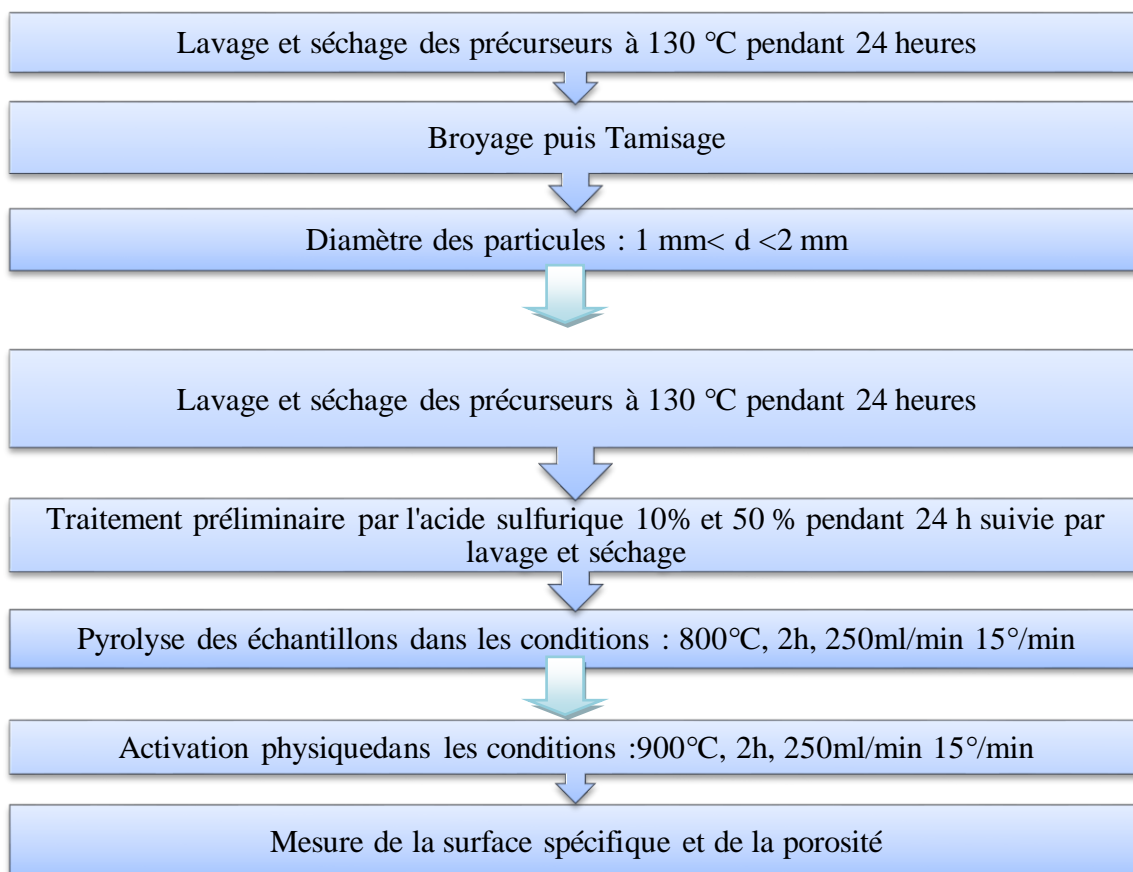


Figure II.7 : Principes de fabrication des charbons actifs.

Nous venons de voir qu'au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent de façon aléatoire pour former des cycles aromatiques. Cet arrangement entraîne la formation d'interstices entre les feuillets, également appelés pores. Mais le produit obtenu ne possède qu'une porosité rudimentaire à cause des goudrons et autres matières carbonées désorganisées qui obstruent ces pores. Dans ces conditions, le charbon actif ne peut pas être employé comme adsorbant sans une étape supplémentaire. L'étape d'activation permet de générer une microstructure poreuse et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne, ainsi que de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation. Pour cela, deux méthodes d'activation sont couramment employées et présentées figure II.7 : l'activation physique et l'activation chimique.

### II.6.3. Mode de préparation

Le protocole expérimental dans le cas de charbon actif issus de noyaux de datte est représenté dans l'organigramme suivant :





### II.7. Activation

#### a) L'activation physique

Concerne la gazéification partielle du carbonisât par oxydation avec de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone  $CO_2$  à des températures entre 850 °C et 1100 °C. La porosité est développée par réarrangement structural et oxydation du carbone (création, ouverture, élargissement de pores). Les rendements de ce mode de préparation sont généralement d'ordre de 10 % soit plus faibles que pour l'activation chimique (Abdelbaki Reffas,2010 ; M.Dekker, 1988., B Viswanathan, P Indra Neel, and TK Varadarajan2009).

Dans ce type de pyrolyse (carbonisation) plusieurs étapes successives qui déroulent au sein du matériau (MM Tang and Roger Bacon,1964) :

- Entre 150 °C et 300 °C, il y a élimination de l'eau adsorbée, et transformation de l'eau structurale en groupements hydroxyle et hydrogène au niveau structural. cette étape de déshydratation favorise la formation de dehydro-cellulose, source principale de résidus solides (Irving S Fagerson,1969).

-Entre 240 °C et 400 °C, la cellulose est brisée en résidus à quatre carbones : il y a rupture des chaînes avec coupures des liaisons  $C - O$  et  $C - C$ . Cette étape de dépolymérisation entraîne une élimination d'eau, de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone, mais entraîne aussi la formation de goudrons. Il y a aussi une réaction parasite aboutissant à la formation de levoglucosan qui se décompose alors en produits carbonés volatils.

- A partir de 400 °C, on observe une étape d'aromatisation aboutissant aux couches type graphite (Sophie Lautrette.2004, MM Tang and Roger Bacon,1964).

L'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges.

#### b) L'activation chimique

Dans l'activation chimique la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées simultanément à des températures plus basses ([Jun'ichi Hayashi, Toshihide Horikawa,2002). L'activation chimique consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc. . .). Parmi ces agents activant l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  offre plusieurs avantages [Françoise Rouquerol, Philip Llewellyn,2013, Mohamad Anas Nahil and Paul T Williams.2012, SM Yakout and G Sharaf El-Deen,2011) :

- C'est un agent non polluant (comparé à  $ZnCl_2$ ).
- L'élimination est possible par lixiviation dans l'eau.
- Le recyclage de cet agent est possible après lavage à l'eau. De plus l'utilisation

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et sur les adsorbants

d'acide phosphorique donne la possibilité de développer des charbons microporeux et/ou mésoporeux dont la surface spécifique dépend de la température d'activation.

Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400 °C et 800 °C à sous une atmosphère puis est lavé et séché. Le temps d'activation, la température de carbonisation et le taux de chauffage sont des variables importantes pour la préparation de charbon ayant de texture poreuse spécifique (Virginia Hernández-Montoya and Adrian Bonilla-Petriciolet, 2012).

### c) Les avantages et les inconvénients de l'activation chimique et physique

Les avantages et les inconvénients de deux types d'activations de préparations de charbon actif a été résumé dans le tableau II.3 :

**TABLE.II.3:** Les avantages et les inconvénients de l'activation chimique et physique.

Activations	Avantages	Inconvénients
Activation chimique	<ul style="list-style-type: none"><li>- Temps d'activation plus courts</li><li>-Températures de pyrolyse plus basses (400 °C à 800 °C)</li><li>- Un meilleur contrôle des propriétés texturales</li><li>-Haut rendement</li><li>- Grande surface spécifique</li><li>-Microporosité bien développé</li><li>-Distributionsde taille des micropores étroites</li><li>-Réduction de la teneur en matières minérales</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Processus corrosif</li><li>- Exige d'étape de lavage</li><li>- Les impuretés inorganiques</li><li>- Plus cher</li></ul>
Activation physique	<ul style="list-style-type: none"><li>- Absences des impuretés</li><li>- Processus non corrosif</li><li>- Moins cher</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>-Deux étapes de préparation</li><li>-Températures d'activation plus élevées de(800 °C-1000 °C)</li><li>-Mauvais contrôle de la porosité</li></ul>

### **II.8. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons discuté des généralités du phénomène d'adsorption avec un avantage. À appliquer au traitement des eaux usées à l'aide de charbon actif préparés à partir des noyaux de dattes.

Nous avons exposé des généralités sur l'adsorption et principaux adsorbants utilisés, afin de comprendre les mécanismes mettre en jeu et les principaux paramètres liées au ce procédé.

**DEUXIÈME PARTIE**  
**ETUDE EXPÉRIMENTALE**

**CHAPITRE I**  
**MATÉRIELS ET MÉTHODES**

## I.1.Introduction

Dans ce chapitre, il sera exposé toutes les méthodologies analytiques avec le matériel nécessaire à leurs applications. Les méthodologies concernent la préparation du charbon à partir des noyaux de dattes, les phosphates testés, ainsi que les essais d'adsorption de ce composé sur les adsorbants. Pour le matériau, il sera désigné son échantillonnage, ainsi que sa préparation à l'analyse. Pour les phosphates, il sera décrit leurs propriétés physico-chimiques ainsi la méthodologie d'analyse de spectrométrie dans le visible choisie. En fin, il sera détaillé le protocole d'analyse suivi pour les essais d'adsorption des phosphates sur le charbon actif préparé par les noyaux de dattes.

## I.2.Préparation et application du charbon actif à partir des noyaux des dattes

### I.2.1. Matière première

Afin de valoriser les matériaux locaux, nous avons utilisé les noyaux des dattes pour produire le carbone actif (Photo I.1). La variété de Déglet - Nour utilisée dans notre étude provenant de la région de ..... qui se situe à ..... . La collecte a été effectuée durant les mois de Novembre et Décembre 2018.



**Figure I.1. : Les dattes et les noyaux des dattes**

### I.2.2. Matériels utilisés

Les équipements utilisés durant l'expérience de la fabrication du charbon et le charbon actif sont les suivants : - étuve ; broyeur ; tamis ; balance ; creusets ; béciers, four programmable (four à moufle) (photo I.2).

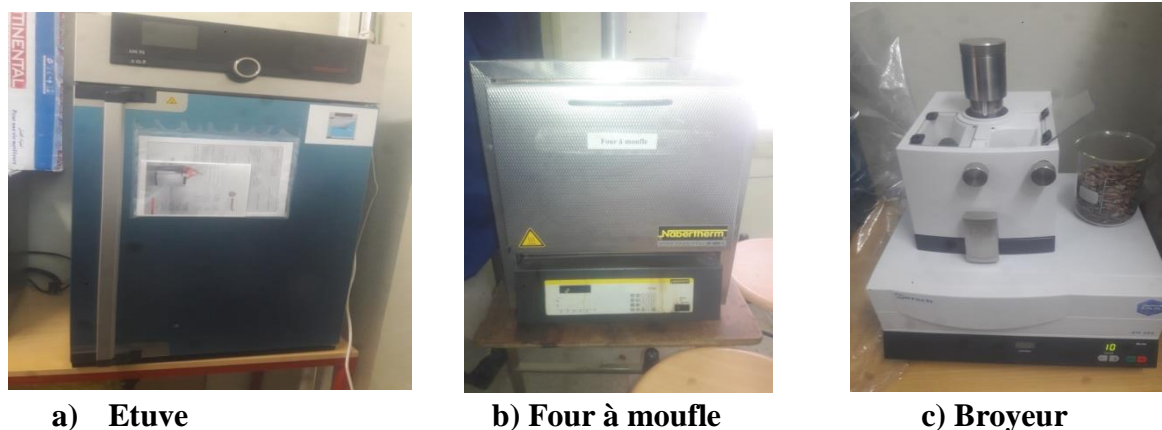


Figure I.2 : Matériels utilisés

### I.2.3. Préparation du charbon à partir des noyaux de dattes

Quelque soit le mode d'activation envisagé, la préparation des charbons actifs passe nécessairement par des étapes préliminaires (Photo I.3) (collecte, carbonisation, broyage, tamisage,...). Ces opérations sont suivies d'une étape thermique (carbonisation de la matière première et enfin des traitements supplémentaires ou de purification du produit obtenu (lavage, séchage, stockage...)).

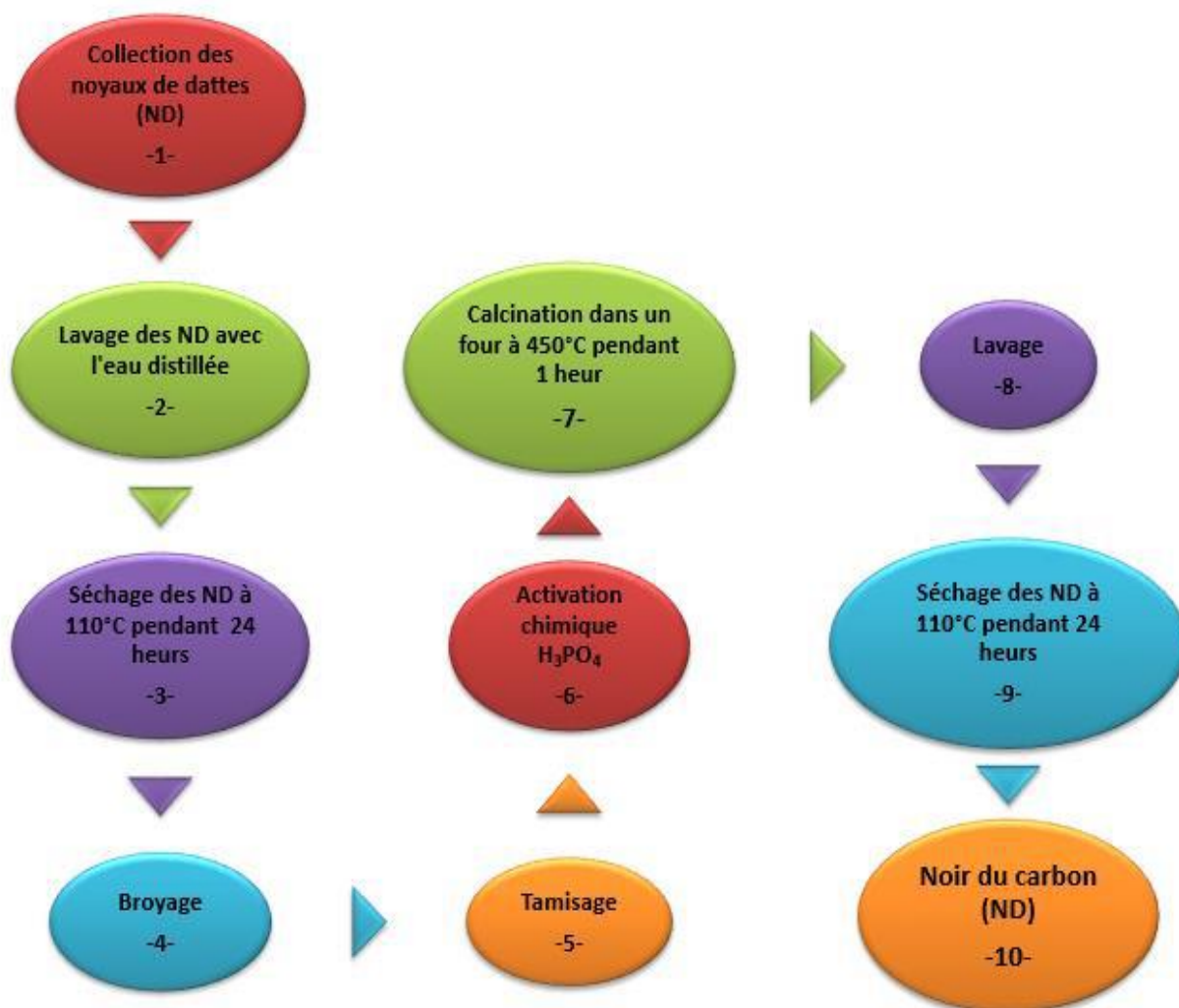


Figure I.3 : Les noyaux de dattes broyés et le charbon actif (les noyaux de dattes)

Pour cela ils existent deux types d'activation, la première est l'activation chimique et la deuxième est l'activation physique. Dans notre étude nous avons utilisé l'activation chimique pour des raisons de disponibilités.

- Les échantillons sont traités chimiquement avec de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  (40%) : une masse de broyat  $m = 60g$  (1 mm), est déposée dans un bécher contenant 50 ml d'acide phosphorique. Le pH ( $pH=0.20$  à  $21\text{ }^\circ\text{C}$ ) est maintenu sous agitation pendant 10 h. Les mélanges sont mis à l'étuve pendant 24 h à  $110^\circ\text{C}$ .

- Les produits sont ensuite mis dans un four à calcination, à une de température de 450°C pendant une heure (1 h).
- Le charbon actif est obtenu au dessiccateur (annexe A.13), puis lavage avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention de pH= 6,2.
- La masse de charbon activé est séchée dans une étuve à 110 C° pendant 24 heures. Le protocole d'activation est résumé dans l'organigramme (figure I.4)



**Figure I.4 : Etapes d'activation chimique par l'acide phosphorique du charbon (Noyaux de Dattes).**

### I.3. Dosage des phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

Formation en milieu acide d'un complexe avec le molybdate d'ammonium et tartrate double d'antimoine et de potassium, réduction par acide ascorbique en un complexe coloré en bleu qui présente deux valeurs maximales d'absorption (l'une vers 700nm, l'autre plus importante à 880nm).



**I.3.1. Les réactifs utilisés pour le dosage des phosphates :****1. réactifs mixte :**

- a) 6.5g hyptamolybdate d'ammonium (dans 50ml E.D).
- b) 0.175g de tartrate d'antimoine (dans 50ml E.D).
- c) 75ml d'acide sulfurique concentré (dans 75ml E.D).

Mélanger a + b + c = 250ml , cette solution est stable pendant 2 mois.

- 2. **Acide ascorbique :** 10g d'acide ascorbique est dissoudre dans (100ml E.D). Ce réactif est stable pendant une semaine.

**3. Solution mère :** (50mg/l d'ions  $\text{PO}_4^{3-}$ )

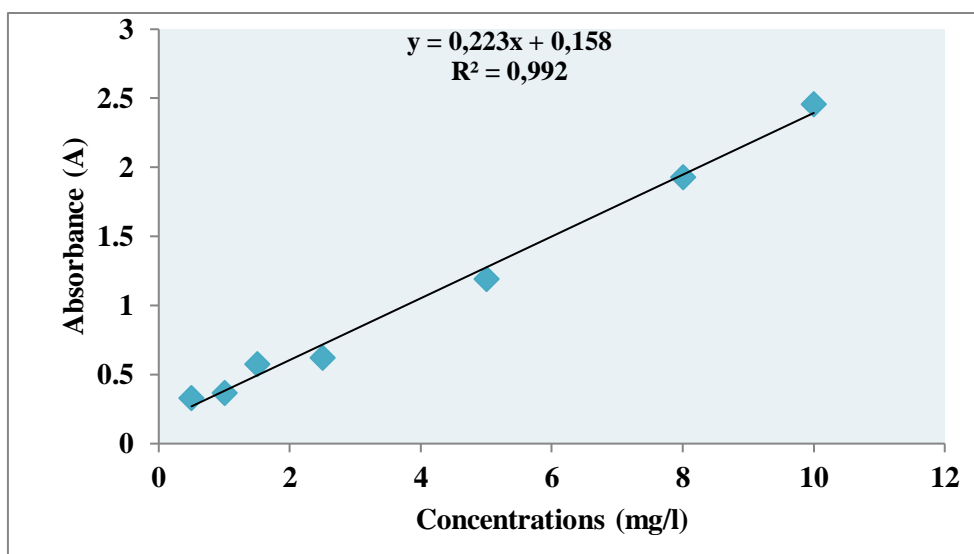
- 0.2197g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4^{3+}$  dans 800ml d'eau distillée +10ml d'acide sulfurique 20% et complété à 1000ml d'eau distillée. Ce réactif est stable pendant une semaine.

**I.3.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage du ( $\text{PO}_4^{3-}$ )**

Pour les phosphates testées, des solutions filles ont été préparées à partir des solutions mères et ce pour pouvoir tracer les courbes d'étalonnage nécessaires pour l'exploitation des résultats expérimentaux. La (figures I.2) et le (tableau I.1) représentent l'étalonnage des phosphates.

Tableau I.1 : Etablissement de la courbe d'étalonnage des phosphates

Echantillon	0	1	2	3	4	5
Solutions filles (ml)	0	2	4	6	8	10
Eau distillée (ml)	40	38	36	34	32	30
Acide ascorbique (ml)	1	1	1	1	1	1
Réactif mixte (ml)	2	2	2	2	2	2



**Figure I.5 : Courbe d'étalonnage des phosphates**

Le dosage des phosphates a été réalisé sur un spectrophotomètre UV – visible JENWAY 6305UV/Vis (Photo I.5), le trajet optique étant de 1 cm avec des cuves en Verre. Les longueurs d'ondes utilisées sont de 880 nm. L'étalonnage est refait avant chaque série d'essais.



**Photo I.6: Spectrophotomètre UV - Visible**

#### **I.4. Description des essais d'adsorption**

Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique. L'adsorption est effectuée par mise en contact de solutions aqueuses de phosphate avec des quantités croissantes de charbon actif dans des béchers d'un litre (Photo I.6). Le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre est inférieur ou égal à 1 heures et 40minutes.



**Photo I.7: Dispositif expérimental des essais d'adsorption**

#### **I.4.1. Les rendements d'élimination des phosphates**

L'évolution du rendement d'élimination des phosphates à l'équilibre est suivie par le paramètre :

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100,$$

Où :

$C_0$  : Concentration initiale des phosphates (mg/l).

$C_r$  : Concentration résiduelle des phosphates à l'équilibre (mg/l).

#### **I.4.2. Les cinétiques d'adsorption**

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées suivant un même protocole expérimental. Dans un bécher disposé sur un agitateur magnétique, on introduit un litre d'eau distillée contenant le phosphate à étudier, à une concentration connue de 10mg/l puis on ajoute une dose de l'adsorbant de 0.2g. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution des phosphates restant en solution. L'évolution de la cinétique d'adsorption des phosphates est suivie en prélevant des échantillons toutes les 10 à 15 minutes à l'aide d'une seringue (figure I.7). Après centrifugation, les concentrations en phosphates sont analysées par spectrophotomètre UV-Visible à 880 nm.

La manipulation s'achève lorsqu'un équilibre est atteint. Celui-ci correspond à une concentration constante des phosphates en solution, soit à l'échelle de l'essai après une durée d'une heure.



Figure I.8 : Les prélèvements effectués au cours du temps (charbon actif)

#### I.4.3. Les isothermes d'adsorption

Tracer une isotherme d'adsorption d'un liquide sur un solide, nécessite la détermination de la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre à une température donnée. Plusieurs méthodes d'obtention de l'isotherme d'adsorption ont été mises à jour.

L'exploitation des isothermes d'adsorption de chaque cas (charbon brute et charbon actif) sont décrites par les lois de Freundlich et de Langmuir.

➤ Isotherme de Freundlich :  $q_e = K_F \cdot C_e^n$

Avec :

$q_e$  : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

$K_F$  : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

$n$  : paramètre énergétique de Freundlich, c-à-d l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

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

➤ Isotherme de Langmuir :  $q_e = q_m \frac{KL C_e}{1 + KL C_e}$

Avec :

$q_m$  : représente la capacité maximale d'adsorption.

$KL$  : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

**I.4.4. L'influence du pH**

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 3, 5, 7,9 et 11. Les expériences ont été réalisées en ajoutant la dose optimale d'adsorbant obtenue lors des essais charbon actif à 1000 ml de la solution du phosphate. Le pH du système de solution a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl pour acidifier ou de NaOH pour basifier.

**I.5. Conclusion**

Ce chapitre, nous a permis de donner un aperçu sur la méthodologie expérimentale et les étapes suivies au cours de l'étude en laboratoire. Nous avons pu présenter la description de la préparation des solutions, procédé de préparation du charbon actif à partir des noyaux de dattes, des méthodes de dosages utilisées pour les phosphates. Les différentes étapes des essais d'adsorption sont enfin présentées.

**CHAPITRE II**

**POSSIBILITÉS DE RÉTENTION DES**

**PHOSPHATES SUR LE CHARBON ACTIF**

**PRÉPARÉ À PARTIR DES NOYAUX DE**

**DATTES VARIÉTÉ (DEGLET NOUR)**

## **II.1. Introduction**

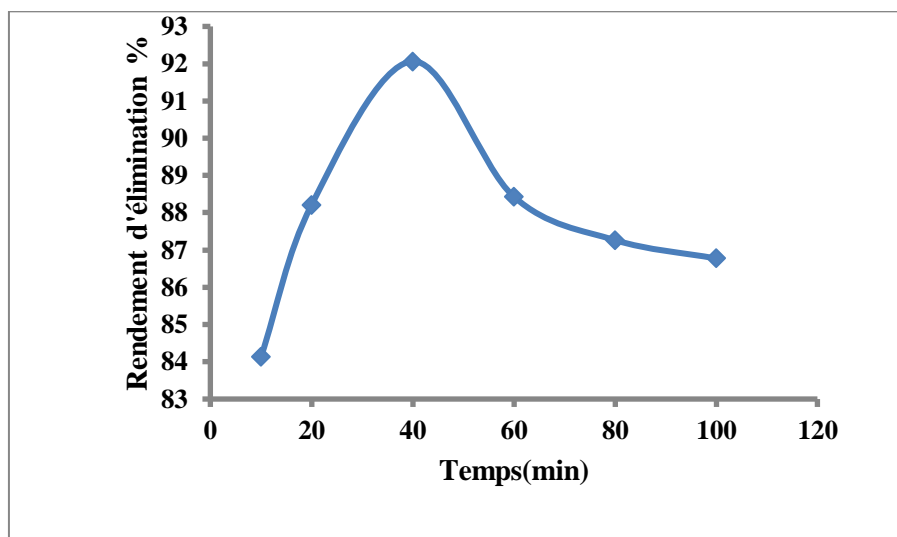
Comme mentionner dans l'étude bibliographique, l'élimination de différents polluants peut s'effectuer par différents procédés en particulier l'adsorption. Cette partie présente l'étude de l'adsorption des phosphates choisis comme polluant à partir d'une solution synthétisée, sur les charbons : brut et activé préparés à partir des noyaux de dattes variété (Deglet noir). Le but de notre étude consiste à déterminer certains paramètres influençant d'adsorption tels que : temps de contact, pH, et masse d'adsorbant sur la rétention des phosphates et les isothermes d'adsorption.

## **II.2. Les cinétiques d'adsorption (effet du temps d'agitation)**

Dans un bécher disposé sur un agitateur magnétique, on introduit un litre d'eau distillée contenant les phosphates à étudier, à une concentration connue de 10 mg/l puis on ajoute une dose de charbon qui fixée à 0.5 g. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent d'une part de déterminer le temps d'équilibre de la réaction d'adsorption.

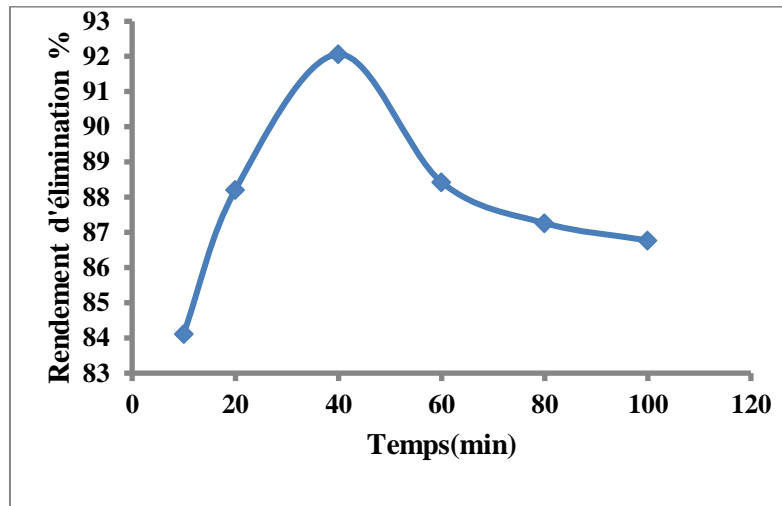
### **II.2.1. Cas du charbon brut:**

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (II.1 et II.2), qui représentent l'évolution du pourcentage d'élimination des phosphates en fonction du temps de contact.



**Figure II.1: Evolution des phosphates en fonction du temps (cas du charbon brute préparé par les noyaux de dattes ND)**

## Chapitre II : Possibilités de rétention des phosphates sur un charbon préparé à partir des noyaux de dattes variété (Deglet noir)



**Figure II.2: Rendement d'élimination du phosphate en fonction du temps (cas du charbon brute préparé par les noyaux de dattes ND)**

Nous pouvons constater que : Les courbes sont constituées de deux parties :

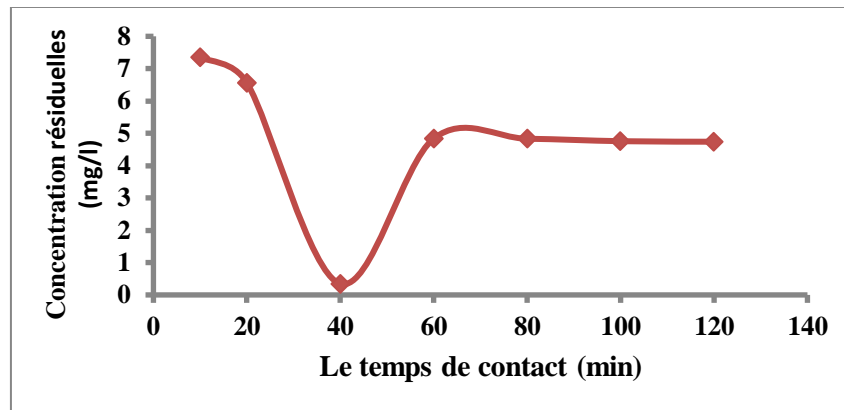
- 1<sup>ère</sup> partie : Il y a une augmentation rapide du rendement d'élimination du phosphate durant 120 minutes. Cela signifie qu'il y a une fixation de ce composé organique à la surface de l'adsorbant et correspondant au transfert de masse externe qui est rapide.
- 2<sup>ème</sup> partie : On observe qu'il y a une augmentation lente du rendement d'élimination du phosphate jusqu'au temps d'équilibre qui est 40 minute. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.

### II.2.2. Cas du charbon actif préparé par les noyaux de dattes :

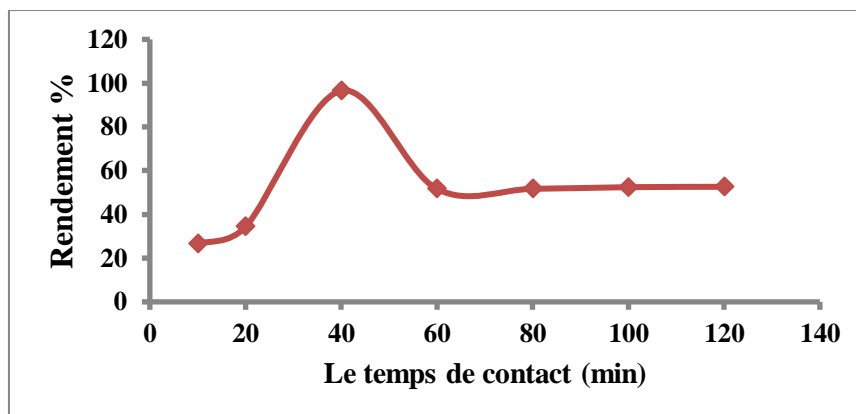
Les figures (II.3 et II.4) montrent que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. Cette étude a montré pour les deux charbons que 40min d'agitation est suffisante pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.

Les courbes obtenues à un taux rapide d'absorption du phosphate à la surface du charbon actif sont caractérisées par les premières minutes de contact phosphate / charbon, indiquant la disponibilité des sites d'adsorption avant l'équilibre établi entre la solution et le charbon.





**Figure II.3: Evolution de phosphate en fonction du temps sur un charbon préparé par les noyaux de dattes (ND)**



**Figure II.4: Rendement d'élimination du phosphate en fonction du temps Sur un charbon actif préparé par les noyaux de dattes ND**

Dans notre cas, l'équilibre est atteint après 40 minutes de contact avec une élimination des phosphates de 96,55%. La diminution des rendements caractérisent ainsi un phénomène de désorption. Cela pourrait être dû à la saturation des sites d'adsorption et à la nature physique entre les interactions entre les molécules de charbons et les ions phosphates.

### **II.3. Détermination de la dose optimale des adsorbants**

L'évolution de la concentration résiduelle des phosphates par unité de masse de charbon a été suivie en fonction de la variation de la dose de charbon (brut et actif) de 0.1 à 2.5 g/l. Nous avons dopé les eaux distillées par 10 mg/l de phosphates. Le temps d'agitation a été fixé à 40 minutes.

## Chapitre II : Possibilités de rétention des phosphates sur un charbon préparé à partir des noyaux de dattes variété (Deglet noir)

### II.3.1. Cas de charbon brut :

Les résultats obtenus figures (II.5 et II.6), ont montré que le rendement d'élimination des phosphates est amélioré en augmentant la dose de charbon brute introduite, jusqu'à un maximum de 97.86 % qui correspond à une dose de 1.5 g.

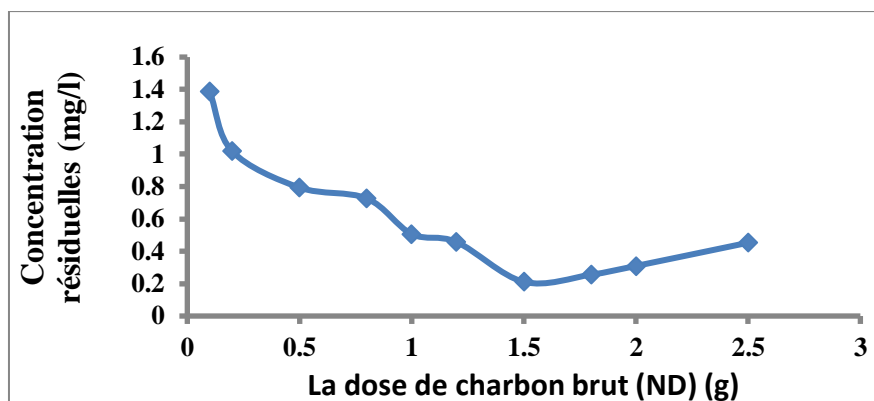


Figure II.5 : Variation de la concentration résiduelle du phosphate en fonction de la dose du charbon brut préparé par les noyaux de dattes ND

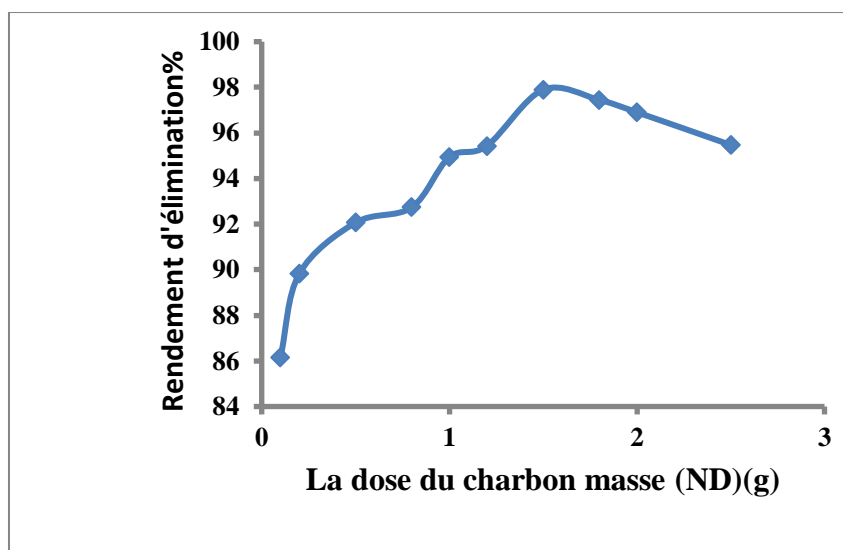


Figure II.6 : L'abattement du phosphate sur le charbon brut préparé par les noyaux de dattes ND

### II.3.2. Cas de charbon actif:

Sur les figures (II.7 et II.8), le rendement d'élimination du phosphate augmente en augmentant la dose de charbon brute en poudre, jusqu'à un maximum de 98.40 % qui correspond à une dose de 0.8 g.

## Chapitre II : Possibilités de rétention des phosphates sur un charbon préparé à partir des noyaux de dattes variété (Deglet noir)

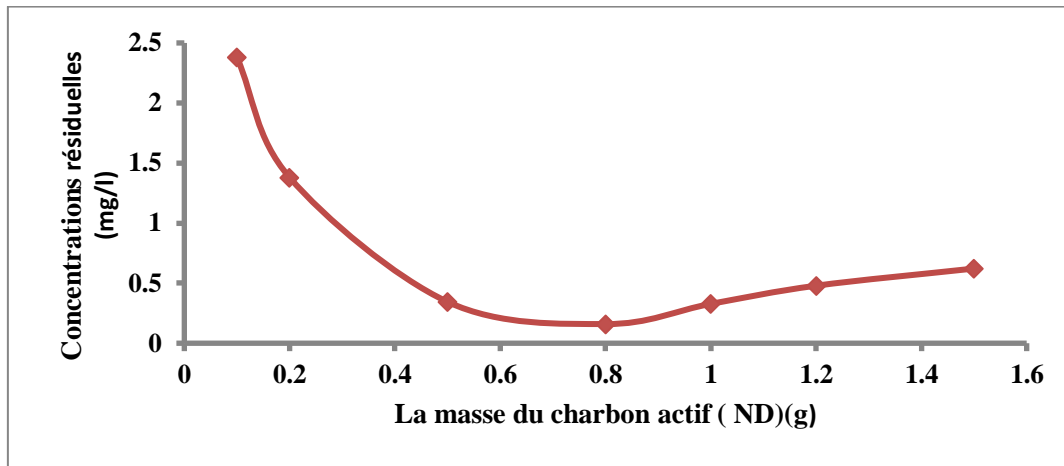


Figure II.7 : Variation de la concentration résiduelle du phosphate

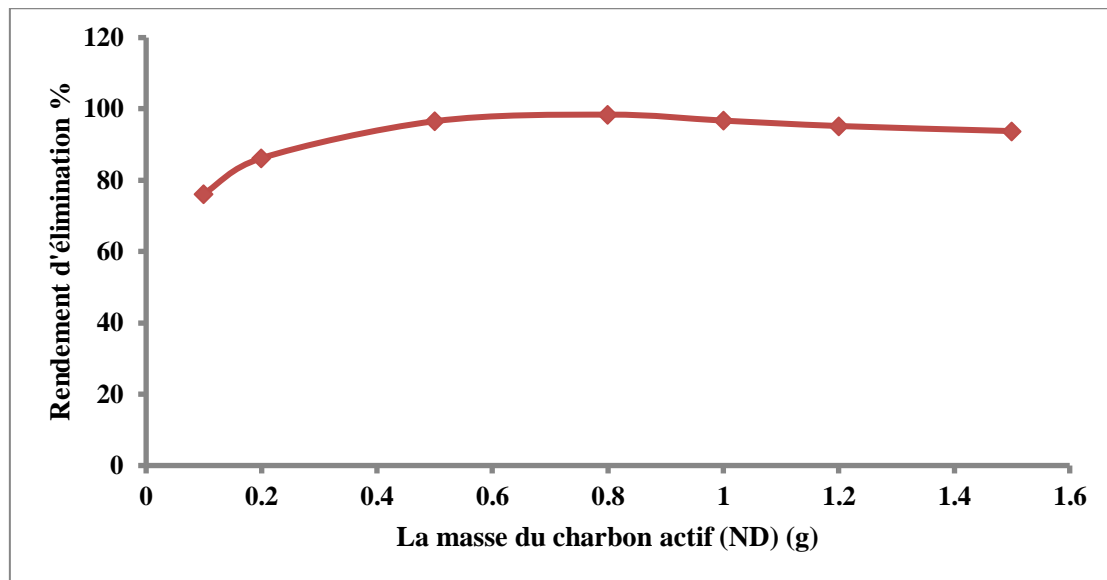
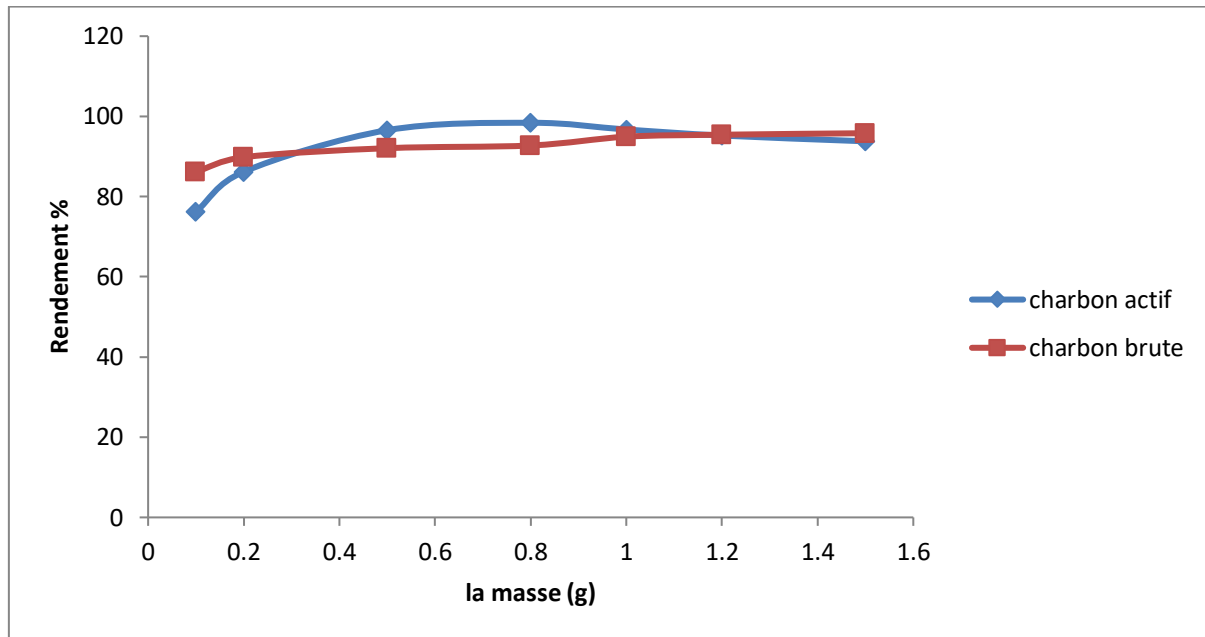


Figure II.8 : L'abattement du phosphate sur le charbon actif préparé par les noyaux de dattes ND

## Chapitre II : Possibilités de rétention des phosphates sur un charbon préparé à partir des noyaux de dattes variété (Deglet noir)



**Figure II.9 : Rendements d'élimination des phosphates sur les deux adsorbants ( CBND et CAND)**

En comparant nos résultats avec ceux obtenus par certains auteurs cités dans la littérature (Kumar et al., 2010). Ils ont montré une amélioration de l'adsorption des phosphates ( $C_0=20$  mg/l) jusqu'à un rendement maximal correspondant à une masse de 4g de charbon actif commercial.

### II.4. Détermination des isothermes d'adsorption

Compte tenu de la forme très caractéristique des isothermes expérimentales obtenues, nous avons utilisé l'équation de Langmuir et Freundlich pour notre cas. Nous avons suivi l'élimination du phosphate en fonction de la masse des adsorbants. Nous avons pu ainsi tracer les isothermes correspondantes, celles de Freundlich et de Langmuir déjà définies en bibliographie. Les isothermes d'adsorption des phosphates sur le charbon brut et activé préparés par les noyaux de dattes sont illustrés dans les figures (II.10, II.11, II.12 et II.13)

II.4.1. Cas du charbon brut :

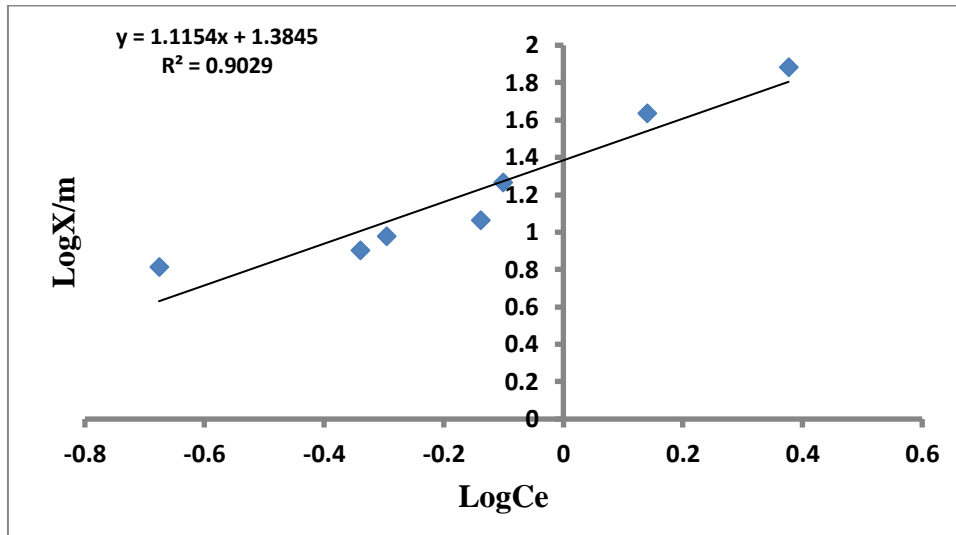


Figure II.10: Isotherme de Freundlich de phosphate sur le charbon brute

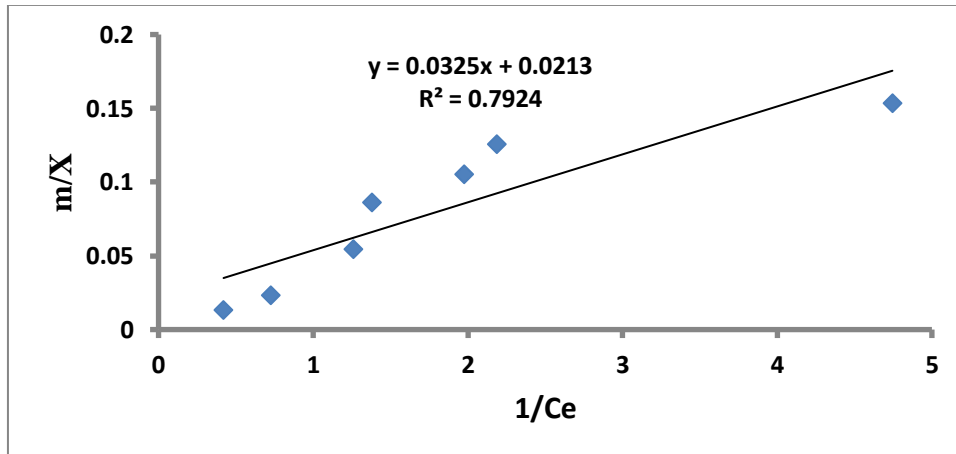


Figure II.11 : Isotherme de Langmuir des phosphates sur le charbon brute

Les résultats présentés sur les figures (II.9 et II.10) montrent que ces isothermes obéissent à la loi de Freundlich et de Langmuir. Les courbes tracées présentent une moyenne linéarité dans de l'adsorption sur le charbon brute. Par ailleurs, nous rappelons que les équations servant au tracé des isothermes sont les suivantes :

## Chapitre II : Possibilités de rétention des phosphates sur un charbon préparé à partir des noyaux de dattes variété (Deglet noir)

a) Isothermes de Freundlich :

L'équation de Freundlich pour le charbon brute :

$$Y = 1,115x + 1,384 \quad ; \quad R^2 = 0,902$$

b) Isothermes Langmuir :

L'équation de Langmuir pour le charbon brute :

$$Y = 0,032x + 0,021 \quad ; \quad R^2 = 0,792$$

### II.4.2. Cas de charbon actif :

En examinant les résultats présentés sur les courbes tracées (II.12, II.13), il apparaît clairement qu'il y a une bonne corrélation entre les point expérimentaux et les modèles de Langmuir et de Freundlich pour ce cas contrairement au premier cas présentent une bonne linéarité dans de l'adsorption sur le charbon actif. En effet, les coefficients de corrélation trouvés sont supérieurs à 0.95.

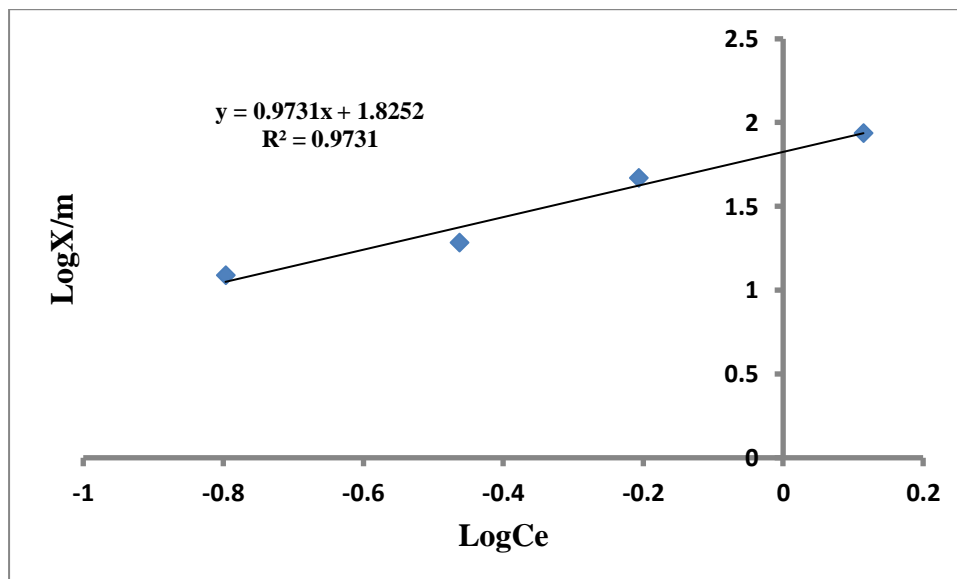
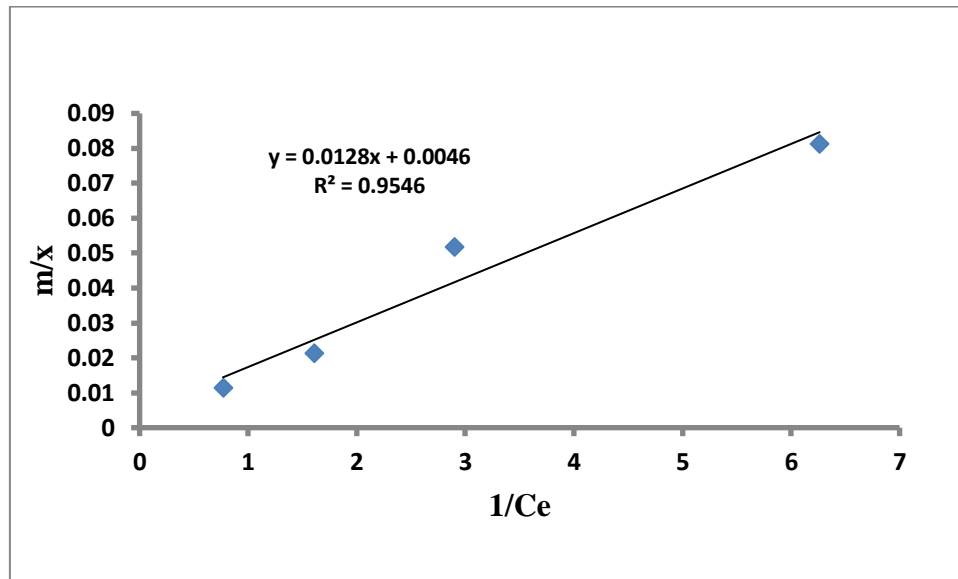


Figure II.12: Isotherme de Freundlich de phosphate sur le charbon actif

## Chapitre II : Possibilités de rétention des phosphates sur un charbon préparé à partir des noyaux de dattes variété (Deglet noir)



**Figure II.13 : Isotherme de Langmuir de phosphate sur le charbon actif**

Par ailleurs, nous rappelons que les équations servant au tracé des isothermes sont les suivantes :

a) Isothermes de Freundlich :

L'équation de Freundlich pour le charbon actif :

$$Y = 0,973x + 1,825 ; R^2 = 0,973$$

b) Isothermes Langmuir :

L'équation de Langmuir pour le charbon actif :

$$Y = 0,012x + 0,004 ; R^2 = 0,954$$

A partir de ces équations mentionnées sur les courbes, nous pouvons déduire les paramètres relatifs à la loi de Freundlich ( $n$ ,  $k$ ) et à la loi de Langmuir ( $q_m$ ,  $K_l$ ). Les constantes de ces deux lois sont présentées sur le tableau II.1.

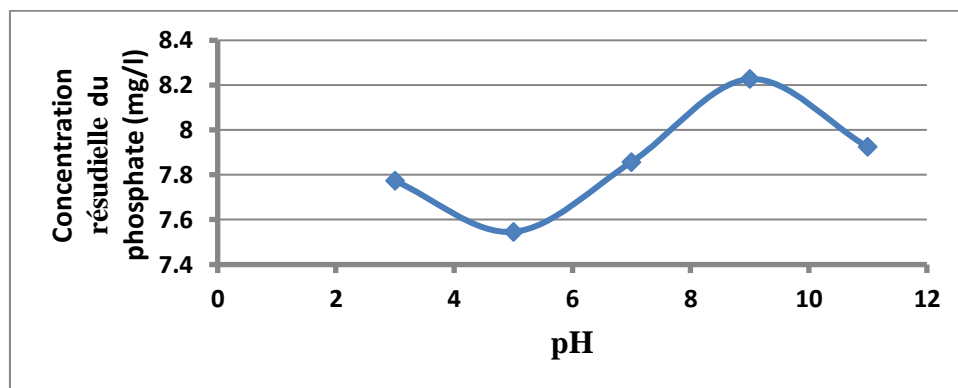
**Tableau II.1 : Constantes de Freundlich et de Langmuir obtenues pour le charbon brut et charbon actif préparés par les noyaux de dattes**

Adsorbants	Freundlich			Langmuir		
	n	$K_f$	R%	$Q_m$ (mg/g)	$K_l$	C%
charbon brute	0,89686099	22,2843515	0,902	47,6190476	0,65625	0,792
charbon actif	1,02774923	66,8343918	0,973	250	0,33333333	0,954

En observant les valeurs des paramètres calculés, tableau II.1, on constate que l'exposant de Freundlich (n) est entre 0.89 et 1.02 indiquant que l'adsorption des phosphates sur les deux adsorbants (CBND et CAND) est favorable quelque soit le charbon testé.

### **II.5. L'effet du pH sur l'adsorption du phosphate sur le charbon actif**

Le comportement de l'adsorption des phosphates sur le charbon actif (ND) a été étudié sur une large gamme de pH 3-11 en dopant les eaux distillées avec 10 mg/l de  $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ . La dose du charbon actif a été fixée à 0.8 g. Le temps d'équilibre déterminé à l'étude cinétique est de 40 min.



**Figure II.14 : Concentrations résiduelles du phosphate en fonction du pH**  
( $C_0 = 10 \text{ mg/l}$  ; dose du charbon actif = 0.8 g)

Les résultats obtenus présentés sur la figure II.14 montrent que le charbon actif employé a permis d'aboutir à de meilleurs résultats d'adsorption des phosphates à un pH acide. L'élimination des phosphates diminue rapidement lorsque le pH passe de 3 à 5.

A des pH acides, les sites d'adsorption sont chargés positivement, et par conséquent la fixation des anions phosphates sur l'adsorbant par des forces électrostatiques de traction est donc favorisée. Nos résultats rejoignent les travaux relatifs à l'effet du pH sur l'adsorption des phosphates sur des charbons (Zhou et al., 2012).

### **II.6. Conclusion**

Au vu des résultats obtenus lors de l'adsorption du phosphate en solution synthétique sur divers adsorbants (charbon actif en poudre, charbon brute en poudre) préparés par les noyaux de dattes, nous pouvons conclure que :



## **Chapitre II : Possibilités de rétention des phosphates sur un charbon préparé à partir des noyaux de dattes variété (Deglet noir)**

---

- Les doses optimales d'adsorbants sont différentes selon que ce soit pour charbon brute ou pour le charbon actif. L'utilisation de charbon brute aboutit à une dose 1.5 g alors que le charbon actif est de 0.8 g.
- Le charbon actif en poudre donne de meilleurs rendements et atteint 98.40%. ceci peut être attribué à une surface spécifique importante, une macroporosité et des fonctions de surface permettant la rétention des phosphates.
- L'adsorption du phosphate sur ces adsorbants obéit aux lois de Freundlich et de Langmuir avec une capacité maximale de 250 mg/g pour le charbon actif préparé par les noyaux de dattes.
- Les résultats obtenus, montrent que le charbon actif employé a permis d'aboutir à de meilleurs résultats d'adsorption des phosphates à un pH acide (pH=5).

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

### Conclusion générale :

Le phosphore est introduit dans l'environnement aquatique par différentes sources ponctuelles, principalement par les traitements des eaux usées municipales et industrielles. De plus, ces dernières contribuent significativement à l'eutrophisation des lacs. La protection de l'environnement aquatique vis-à-vis de l'eutrophisation est aujourd'hui une réoccupation majeure ce phénomène est lié au déversement d'eaux usées plus ou moins épurées dans les milieux récepteurs. Le charbon actif est l'adsorbant privilégié pour le traitement des eaux et bien d'autres applications. Son efficacité dans l'élimination de gaz polluants, de composés organiques et inorganiques toxiques, justifie sa pérennité et sa dominance jusqu'à nos jours. Cependant ce matériau fabriqué à l'échelle industriel possède des inconvénients liés à sa saturation en polluants, et sa régénération est coûteuse.

Actuellement beaucoup de travaux scientifiques et de praticiens industriels s'orientent vers la voie du développement durable en utilisant de matériaux nouveaux moins coûteux, issus pour la majorité d'entre eux de la nature c'est le cas des noyaux de dattes.

Dans ce contexte, le travail présenté a eu pour objectif principal d'étudier l'élimination des phosphates sur des charbons préparés par les noyaux de dattes. Suivant cette étude nous pouvons conclure que :

- La meilleure procédure de fabrication du charbon actif préparé par les noyaux de dattes, dépend de la quantité d'activant, qui est l'acide phosphorique  $H_3PO_4$ .
- Le charbon actif en poudre donne de meilleurs rendements et atteint 98.40%. ceci peut être attribué à une surface spécifique importante, une macroporosité et des fonctions de surface permettant la rétention des phosphates.
- L'adsorption du phosphate sur ces adsorbants obéit aux lois de Freundlich et de Langmuir avec une capacité maximale de 250 mg/g pour le charbon actif préparé par les noyaux de dattes.
- Les isothermes d'adsorption du phosphate sur le charbon actif sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale, déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir, est 250 mg/g pour le charbon actif préparé par les noyaux de dattes. Cette valeur montre que le charbon présente une bonne capacité d'adsorption du fait qu'il renferme un pourcentage de fraction poreuse plus importante.
- Les résultats obtenus, montrent que le charbon actif employé a permis d'aboutir à de meilleurs résultats d'adsorption des phosphates à un pH acide (pH=5).

# **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

### Références bibliographiques

**ABID, B.GUIRIDA**, Etude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur l'adsorption des métaux (calcium), Mémoire Master, Université de Ouargla, 2011, P 7-9.

**Arias., Barral , Mejuto (2002)**. *Chemosphere*, **48**, 1081–1088

**BasriSenturk, H., Ozdes, D., Duran C.**, *Desalination*. 252 (2010) 81

**Benchelah and M Maka**. Les dattes : intérêt en nutrition. *Phytothérapie*, 6(2) :117–121, 2008

**BENDOU, 2009**, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magister, p 33

**Buelguedj**. Caractéristiques des cultivars de dattiers dans les palmeraies du sud-est algérien. *Revue annuelle*, 11, 2001.

**Bouchenafa-Saib, Gronge, Verhasselt, Addoun, Dubois**. Effect of oxidant treatment of date pits active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene. *Applied catalysis A: General*. (2005), 286: 167-174.

**CEEP Phosphate2**, Phosphate Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes, *Journal of Phosphorus&Potassium*, 216 (1998).

**CEMAGREF (2004)**. Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologiques des petites collectivités ; 79 p .

**Chapman, (éd.), 1996**. *Water Quality Assessments : A Guide to the Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring*, 2nd ed., United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO), World Health Organization (WHO), United Nations Environmental Programme (UNEP), E & FN SPON, New York, 626 p.

**Dernat, Elmerich, Pouillot, 1994**, Vers une optimisation de la déphosphatation physicochimique, *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances* 182.

**DERONZIER et al (2001)**. Les procédés extensifs d'épuration des eaux usées adaptées aux petites et moyennes collectivités ; 44 p.

**Durrant., Scrimshaw M. D., Stratful I., Lester J. N.**, Review of the feasibility of Recovering Phosphate from Wastewater for use as a raw material by the Phosphate Industry, *Journal of Environmental Technology*, 20, pp749-758 (1999).

(Degrémont , 1989) .

- Desjardins** (1990).. Le traitement des eaux 2ème édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal .
- El Azzouzi.**, Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état. (1999).
- Elena Fernandez (2002)**, Thèse pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences ; Univ de Granada ; Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, p3.
- El Madani**, Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron, Thèse d'état (2004).
- Hannachi, Khitri, A Benkhalifa, and DE LA PERRIERE RA BRAC.** Inventaire variétal de la palmeraie algérienne. Ministère de l'agriculture et de la pêche, Ministère de l'enseignement et de la recherche scientifique. Ed. CDARS-URZA, Algérie, 225p, 1998
- Irving Fagerson(1969).** Thermal degradation of carbohydrates ; a review. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 17(4) :747–750, 1969.
- Jean Rouquerol, Françoise Rouquerol, Philip Llewellyn, Guillaume Maurin, and Kenneth Sing.** Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology and applications. Academic press, 2013.
- Kumar , Sudha , Chand , Srivastava (2010).** Phosphate removal from aqueous solution using Coir- Pith activated carbon. Separation Science and technology N° 45 pp 1463-1470.
- Jun'ichi Hayashi, Toshihide Horikawa, Katsuhiko Muroyama, and Vincent G Gomes.** Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with  $K_2CO_3$  : preparation and characterization. Microporous and Mesoporous Materials,55(1) :63–68, 2002.
- Laila B. Khalil.** Adsorption Sci. And Technol ; Vol 17, No9, (1999).
- Laila Youcef, Ouakouak, Boulanouar, Achour,** Étude du pouvoir adsorbant du charbon actif en poudre pour l'élimination des phosphates des eaux naturelles, LARHYSS Journal. 17 (2014) 35-46.
- Mainstone,. et Parr, 2002.** Phosphorus in rivers □ ecology and management, The Science of the Total Environment 282-283 : 25-47.
- Marcel Lecomte,** Acide acétique, [en ligne], fiche technique, Disponible sur <[http://users.skynet.be/Champignons\\_passion/AcideAcetique.pdf](http://users.skynet.be/Champignons_passion/AcideAcetique.pdf)>.
- Mekaoui M.** Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse d'état. (2001).
- Mechrafi E.** Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants

organiques et minéraux. Thèse de doctorat (2002).

**Meljac**, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne, (2004).

**MM Tang and Roger Bacon**. Carbonization of cellulose fibers—i. low temperature pyrolysis. *Carbon*, 2(3) :211–220, 1964.

**Muriel Gros-Balthazard, Claire Newton, Sarah Ivorra, Margareta Tengberg, Jean-Christophe Pintaud, and Jean-Frédéric Terral**. Origines et domestication du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.). état de l'art et perspectives d'étude. *Revue d'ethnoécologie*, 4, 2013.

**Mohamad Anas Nahil and Paul T Williams**. Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. *Biomass and Bioenergy*, 37 :142–149, 2012.

**Mueller-Harveye(1989)**, Identification and importance of polyphenolic compounds in crop residues. In *Physico-chemical characterisation of plant residues for industrial and feed use* A Chesson, ER orskov. eds).. Elsevier Applied Science, N Y, Etats-Unis. 88-107.

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

**Pierre Munier**. Le palmier-dattier. *Techniques agricoles et productions tropicales*, 24, 1973.

**Rachidi**. Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA. (1994).

**Rodriguez-Reinoso, J.M. Molina-Sabio, Perz-Lledo, C.Prado-Burguete**. *Carbon* 23, 1, (1985), 19-24.

**Rodier J., 1996** : L'analyse de l'eau (eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer). Ed. Dunod techniques. 8<sup>ème</sup> édition.

**Sekirifa, M.Hadj-Mahammed**. Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial, (2005), p. 55-59.

**Yakout and Sharaf El-Deen**. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011.

**Villebrun, 1989**, *La déphosphatation biologique appliquée à la station d'épuration de Craon*, Rapport de la DDAF de la Mayenne.

**Viswanathan, P Indra Neel, and TK Varadarajan**. Methods of activation and

specific applications of carbon materials. Indian Institute of Technology Madras : Chennai, 2009.

**Virginia Hernández-Montoya and Adrian Bonilla-Petriciolet.** Lignocellulosic precursors used in the synthesis of activated carbon : characterization techniques and applications in the wastewater treatment. INTECH, 2012.

**Wikipedia,** Document en ligne, disponible sur <<https://fr.wikipedia.org/wiki/Ph%C3%A9nolphtal%C3%A9ine>>.

**Zhou., Wang , Liu , Zhang (2012).** Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by sol-Gel method. Chemi. Eng. J., N° 200-202., pp 619- 629.