République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université YAHIA FARES de MEDEA

Faculté des sciences et de la technologie

Mémoire de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme de master

en génie des procèdes

Option:

Pollution Chimique et Gestion Environnementale

THEME

Etude de pouvoir de sorption compétitive des métaux lourds par un matériau naturel

Proposées et dirigé par :

Mme R.YOUS

Mme H.CHERIFI

Présenté par :

HAMMOUDI Sara

ZERARKA Rachida

Année Universitaire 2016 / 2017

ملخص

في هذا العمل قمنا بإعداد الكربون المنشط من مادة طبيعية :قشور الرمان من الكربنة. يتم استخدام الفحم المنشط الناتج كمكثف لتنقية المياه الملوثة بمزيج من معدين ثقيلين (الكادميوم، والحديد).
وأجريت اختبارات الامتزاز في وضع ثابت. في صدد البحث عن الظروف المثلى لامتصاصالملوثين من طرف الكربون المنشط درسنا تأثير كل من وقت الاتصال، التركيز الأولي للممتز، التركيز الأولي للمعادن الثقيلة وكذا درجة الحرارة وعلاوة على ذلك، تم إجراء تجارب لكتابة أيسوثرم امتصاص الحديد والكادميوم. نموذج انجمير يناسب أفضل النتائج.

كلمات البحث: قشور الرمان، الكربون المنشط، الامتزاز، الكادميوم والحديد وتنافسية .

Résumé

Dans ce travail nous avons préparé un charbon actif à partir d'unmatériau naturel : les écorces de grenade par carbonisation. Le charbon actif obtenuest utilisé comme adsorbant pour la purification des eaux chargées d'un mélange de deux métaux lourds (le cadmium et le fer). Les essais d'adsorption sont réalisés en mode statique.Dans l'esprit de chercher les conditions optimales de contactes des deux polluants sur le charbon actif nous avons étudié l'effet du temps de contact, de la concentration initiale en adsorbant, de la concentration initiale en métaux lourds ainsi quede la température. D'autre part, des expériences ont étéréalisés afin d'écrire l'isotherme d'adsorption du fer et du cadmium. Le modèles de Langmuir s'adapte à nos résultats.

Motsclés : Ecorces de grenade, Charbon actif, Adsorption, Le Cadmium, Le fer, compétitive.

Abstract

In this work we have prepared an activated carbon from l natural material: the Pomegranate peel by carbonization. The activated carbon obtained is used as an adsorbent for the purification of water loaded with a mixture of two heavy metals (cadmium and iron).
The adsorption tests are performed in static mode. In order to search for optimum conditions of the two pollutants on the activated carbon, we studied the effect of the contact time, the initial concentration of adsorbent, the initial concentration of heavy metals and the temperature. On the other hand, experiments were carried to write the adsorption isotherm of iron and cadmium. The Langmuir models adapt our results.

Key words: Pomegranate peel, Activated carbon, Adsorption, Cadmium, Iron, competitive.

Remerciement

Avant tout, nous remercions **ALLAH** le tout Puissant pour
nous avoir donné la force, le courage et l'abnégation
d'accomplir ce travail, qui a vu le jour grâce a Lui,
ALHAMDOULILLAH…

Nos vifs et sincères remerciements s'adressent aussi à notre promoteurs et encadreuse

Dr. **R.YOUS**

Qu'on a eu la chance de rencontrer et travailler avec, et qui a bien voulu nous confier ce travail riche en expériences et nous guider dans chaque étape de sa consécration, et pour sa grande disponibilité et ses encouragements tout au long de la rédaction de notre mémoire.

Ainsi que,

Dr. **H.CHIRIFI**

D'avoir accepté d'être notre Co-promoteur,
Veuillez accepter l'expression de notre admiration profonde.

Nous remercions également,

Les membres de Jury

De nous avoir fait l'honneur de juger ce travail,
Veuillez accepter l'expression de notre vive gratitude et notre parfaite déférence.

Par la même volonté et la même chaleur, nous tenons à remercier Mlle **Amel, Radia et Meriem** ingénieurs des laboratoires (chimie3, physico-chimique) pour nous avoir intégrées de l'ensemble des travaux.

Enfin, nos plus respects s'adressent aussi à tout le cadre professoral et administratif de notre Université **Dr. YAHIA FARES**.

Et à toute personne qui a contribué de prés ou de loin, d'une manière directe ou indirecte à l'élaboration de ce travail de fin d'études.

Dédicace

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut…
Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,
L'amour, le respect, la reconnaissance…
Aussi, c'est tout simplement que Je dédie cette mémoire

À MES CHERS PARENTS

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

A MES CHERS ET ADORABLE FRERES ET SOEUR S qui ont complété ma vie :

Hanane; Mohamed houssem eddine; Adel abd el Aziz

À Mon CHER PETIT NIECE

Mohammad Adam

A mon très cher mari Oussama MAAMAR

Quand je t'ai connu, j'ai trouvé l'homme de ma vie, mon âme sœur et la lumière de mon chemin.
Ma vie à tes cotés est remplie de belles surprises.
Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.

A toutes la familles **HAMMOUDI, LOUFI, MAAMAR**

A toutes mes amies et collègues de promotion et d'études
A tous ceux ou celles qui me sont chers et que j'ai omis involontairement de citer, je vous dédie ce modeste travail…
A tous ceux qui me connaissent et qui m'aiment de prés ou de loin...

Sara

Dédicace

Je dédie ce mémoire
A mes chers parents ma mère, mon père et mon mari
pour leur patience, leur amour et leur encouragement
A ma famille (ZERARKA)
Ma 2eme famille (ZERROUKI)
Ames frères
Ali et Mohamed
A mes sœurs
Linda, Meriem et Samia
Sans oublier le petit Abd elmonaim
Mes chères amies : Sara, Wahiba, Imene, Meriem,
Khadidja, Hafida, Nawel, Bariza, noura
Mes chers amis : Abd elfetah et Mohamed
Sans oublier tout les professeurs que ce soit du
primaire, du moyen ,du secondaire ou de
l'enseignement supérieur

Rachida

Liste des figures **I**

Liste des tableaux **III**

Abréviations et Nomenclature **IV**

Introduction générale **01**

Chapitre I : Pollution par les métaux lourds

I.1.Introduction **02**

I.2. Définition des métaux lourds **02**

I.3. Origine des métaux lourds **04**

I.3.1 Origine naturelle **04**

I.3.1.1 Les roches primaires **04**

I.3.1.2 Les roches de la zone d'oxydation **05**

I.3.1.3 Les sols **05**

I.3.2 Origine anthropique **06**

I.3.2.1 L'industrie **06**

I.3.2.2 Les transports **07**

I.3.2.3 L'agriculture **07**

I.3.2.4 Les décharge de déchets ménagers **07**

I.3.2.5 Les exploitations minières **07**

I.3.2.6 Corrosion des canalisations **08**

I.4. Utilités des métaux lourds **08**

I.5.Toxicités des métaux lourds **08**

I.6.Pollution par les métaux lourds **09**

I.6.1. Les effets sur l'environnement **09**

I.6.1.1. Contamination des sols **09**

I.6.1.2 Contamination de l'air **10**

I.6.1.3 Contamination de l'eau **10**

I.6.2. Les effets sur la santé **11**

I.7. Procédés d'élimination des métaux lourds **12**

I.8. Norme de rejet des métaux lourds **13**

I.9.Pollution par le cadmium **14**

I.9.1. Généralités du cadmium **14**

I.9.2.Propriétés du cadmium **14**

I.9.3.Utilisation du cadmium **15**

I.9.4.Effets du cadmium sur la santé **15**
I.9.5.Effets du cadmium sur l'environnement **15**
I.10.Pollution par le Fer **16**
I.10.1.Généralité sur le fer **16**
I.10.2.Propriétés du fer **17**
I.10.3.Utilisation du fer **17**
I.10.4. Effets du fer sur l'environnement **17**
I.10.5.Effets du fer sur la santé **17**
I.11.Conclusion **17**

Chapitre II : Généralités sur le procède d'adsorption et le charbon actif

II.1 Introduction **18**
II.2 Généralité sur l'adsorption **18**
II.3 Types d'adsorptions **19**
II.3.1 Adsorption physique **19**
I1.3.2 Adsorption chimique **20**
II.4 Mécanisme d'adsorption **20**
II.5 Isotherme d'adsorption **21**
II.5.1 Isotherme de Langmuir **21**
II.5.2 Isotherme de Freundlich **23**
II.5.3 Isotherme de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER) **23**
II.5.4 Isotherme de Temkin **24**
II.6 Elément Influence l'adsorption **25**
II.7 Les grands types d'adsorption « physiques » **25**
II.8 Le procède d'adsorption **26**
II .9 Cinétique d'adsorption **27**
II.9.1.Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre **27**
II .9.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre **28**
II.10.le charbon actif **28**
II.10. 1Définition de charbon actif **28**
II.10.2 Propriétés **29**
II.10.2.1. Le volume poreux et la taille des pores **30**
II.10.2.2. Le degré d'activation **32**
II.10.2.3. La surface spécifique **32**

II.10.2.4. La surface externe 33
II.10.2.5. Les caractéristiques physiques 34
II.10.2.6. La granulométrie 34
II.10.2.7. La dureté 34
II.10.2.8. La masse volumique 34
II.10.2.9. Le taux de cendre 35
II.10.2.10. Les fonctions de surface 35
II.10.2.11. Les caractéristiques chimiques 35
II.10.3. Qualité et performances 35
II.10.4. Utilisations 36
II.10.4.1. Filtration 36
II.10.4.2. Chimie 36
II.10.4.3. Industrie 37
II.10.4.5. Alimentation 37
II.10.5. Fabrication de charbon actif 39
II.11. Exemple de préparation de charbon actif à partir d'un matériau organique peau de grenade 42
II.11.1.Définition de grenade 42
II.11.2 Propriétés de grenade 43
II.12. Conclusion 44

Chapitre III : matériels et méthode

III.1. Matériels 45
III.1.1. Solutions et produits utilises 45
III.1.2. Appareillage 45
III.2. Méthodes 45
III.2.2. Préparation d'adsorbant 45
III.2.2.1. Purification de charbon actif 45
III.2.2.2. Caractérisation de montmorillonite 47
III.2.3. Méthodes de calculs 49
III.2.3.1. Courbe d'étalonnage 49
III.2.4. Spectrophotométrie 49
III.2.4.1. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible 49
III.2.4.2. Le domaine spectral UV-VIS 50

III.2.4.3. Analyse quantitative (Loi de l'absorption moléculaire (loi de Béer Lambert)) 50

III.2.5. Calcul des quantités adsorbées 51

Chapitre V : Résultats et discussions

IV.1. Introduction 53

IV.2. Caractérisation du charbon actif 53

IV.2.1. caractérisation par IR 53

IV.2.2. caractérisation physico-chimique 55

IV.3. Résultats et interprétations 56

IV.3.1. Courbe d'étalonnage 56

IV.3.2. Etude paramétrique de l'adsorption du Fer et le Cadmium sur le charbon actif 56

IV.3.2.2. modélisation de la cinétique d'adsorption 58

IV.3.2.3.Influence de la concentration de l'adsorbant 61

IV.3.2.4. Influence de la concentration initiale en métaux lourds 64

IV.3.2.5. Influence de température 65

IV.3.2.6.isotherme d'adsorption 66

IV.3.2.7.modélisation de l'isotherme d'adsorption 68

IV.4.Conclusion 71

Conclusion générale

Références bibliographiques 73

Figure I.1: Aspect du certains métaux lourds----------03

Figure I.2: Le cadmium----------04

Figure I.3: Le fer----------16

Figure II.1: Configuration spatiale des différentes interfaces----------21

Figure II.2: Modèle d'une monocouche----------22

Figure II.3: Les différents types d'isothermes de Langmuir----------23

Figure II.4: Modèle des multicouches----------24

Figure II.5: Schéma de transport de l'adsorbat au sein d'un grain : 1-diffusion externe, diffusion interne (dans les pores), 3-diffusion de surface----------28

Figure II.6 *:* charbon actif---------- 29

Figure II.7 *:* Représentations schématisées d'un grain poreux---------- 31

Figure II.8 *:* Répartition de la taille des pores---------- 31

Figure II.9 *:* Clichés de microscopie électronique à balayage de la structure d'un

Charbon actif---------- 32

Figure II.10*:* Distribution de taille des pores de charbon actif en fonction des applications

visées---------- 33

Figure II.11*:* Représentation schématique de la surface externe et interne d'un matériau poreux-34

Figure II.12: Représentation de la surface externe et interne d'un matériau poreux---------- 35

Figure II.13*:* Les étapes de fabrication du charbon actif----------40

Figure II.14 *:* Grenade----------42

Figure II.15 : les biens faits de grenade----------43

Figure III.1: Le spectroscopique visible----------49

Figure III.2: Le domaine spectral UV-VISIBLE----------50

Figure III.3: Le trajet optique----------51

Figure III.4: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTF) La spectroscopie IR- 52

Figure IV.1. Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur le charbon actif avant et après l'adsorption de fer et cadmium----------54

Figure IV.2 Cinétique d'adsorption de le fer, C0 = 100mg/l ; Ca = 1.5g/l; T=25°C. ----------57

Figure IV.3 : Application du modèle du pseudo premier ordre pour le fer et le cadmium sur Le charbon actif---------- 59

Figure IV.4: Application du modèle du pseudo second ordre pour le fer et le cadmium sur Le charbon actif. ----------60

Figure IV.5: Quantité de charbon actif adsorbée de fer et de cadmium en fonction de la concentration de charbon actif----------61

Figure IV.6 : Evolution du taux d'élimination en fonction de la concentration d'adsorbant pour le fer et le cadmium----------62

Figure IV.7: Effet du $[Cd]_0$ sur l'adsorption de deux métaux Fe et Cd, $[Fe]_0$=150mg/l----------63

Figure IV.8: Evolution du taux d'élimination de fer (C_0=150mg/l) et de cadmium en fonction de la concentration de cadmium varie----------64

Figure IV.9: Quantité de charbon actif adsorbée de cadmium (c_0=100mg/l) et de fer (varie) en fonction de la concentration de fer varie----------64

Figure IV.10: Evolution du taux d'élimination de charbon actif adsorbée de cadmium (c_0=100mg/l) et de fer (varie) en fonction de la concentration de fer varie----------65

Figure IV.11 : Influence de la température sur l'adsorption de fer et de cadmium----------66

Figure IV.12 : Isotherme d'adsorption de fer----------67

Figure IV.13: Isotherme d'adsorption de cadmium----------67

Figure IV.14: Modélisation des isothermes d'adsorption de fer et du cadmium à température T= 25°C selon le modèle de Langmuir----------68

Figure IV.15 : Modélisation des isothermes d'adsorption de fer et du cadmium à température T= 25°C selon le modèle de Freundlich----------69

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments métalliques analysés----------04

Tableau I.2: Flux des métaux lourds dans l'environnement----------06

Tableau I.3 : Utilisations des métaux lourds----------08

Tableau I.4 : Effets de certains métaux lourds sur la santé----------1112

Tableau I.5: Les méthodes d'éliminations des métaux lourds----------13

Tableau I.6: Norme de rejet des métaux lourds----------13

Tableau I.7: Généralité sur le cadmium---------- 14

Tableau I.8 : Généralité sur le fer----------16

Tableau II.1 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption----------20

Tableau II.2 : les avantages et les inconvénients de charbon actif en poudre----------29

Tableau III.1 : Les avantages et les inconvénients de charbon actif en poudre----------31

Tableau III.2 : Caractéristique physiques des granulés de charbon actifs----------32

Tableau IV.1. Bandes d'absorption IR de charbon actif avant et après l'adsorption de fer et cadmium----------55

Tableau IV.2 : Caractéristiques physico-chimiques de charbon actif----------55

Tableau IV.3 : la longueur d'onde maximale de Fe et Cd----------56

Tableau IV.4: Résultats d'application des modèles d'adsorption du pseudo premier ordre et deuxième ordre pour les deux métaux----------60

Tableau IV.5 : Les paramètres du modèle de Langmuir pour le cadmium à température ambiante T= 25°C----------69

Tableau IV.6 : Les paramètres du modèle de Freundlich pour de fer à température ambiante T= 25°C----------70

Tableau IV.7: Les paramètres du modèle de Freundlich pour de cadmium à température ambiante T= 25°C----------70

ADN	Acide désoxyribonucléique
Agents météorologiques	Science qui étudie les phénomènes atmosphériques, notamment en vue d'établir des prévisions.
Bioaccumulation	Est l'absorption de substances chimiques, présentes dans l'environnement, et leur concentration dans certains tissus par les organismes. Dans le cas de substances toxiques, même rares dans l'environnement, ce phénomène peut provoquer l'atteinte de seuils toxiques et engendrer des pathologies.
BTEX	Est l'abréviation des composés chimiques aromatiques suivants : Benzène B ; Toluène T ; Éthylbenzène E ; Xylènes X (ortho, méta et para) Les BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes) sont des composés organiques volatils mono-aromatiques, très toxiques et écotoxiques. L'exposition humaine la plus fréquente (hors travailleurs exposés) est à proximité des stations-services, des grands axes de transport routiers1, de certaines usines, ou d'environnements touchés par des séquelles industrielles.
Chalcophiles	En géochimie, un élément chalcophile, ou simplement un chalcophile est un élément chimique qui se rencontre fréquemment en association avec le soufre en raison d'une affinité supérieure pour cet élément que pour l'oxygène, d'où le nom chalcophile (littéralement : « ayant une affinité pour le cuivre » à cause d'un contresens de Victor Goldschmidt, à l'origine de cette dénomination, qu'il pensait vouloir dire justement « ayant une affinité pour le soufre »
C_{0Fe}	Concentration initial de fer
C_{0Cd}	Concentration initial de cadmium
CAG	Charbon actif au granulé
CAP	Charbon actif en poudre
Géochimique	applique les outils et concepts de la chimie à l'étude de la Terre et des sédiments. Dans une certaine mesure, des échantillons sont accessibles à l'investigation chimique.
Lithophile	un élément concentré dans l'écorce terrestre et fréquemment associé à l'oxygène.
Lixiviation	Opération qui consiste à faire passer lentement un solvant à travers un produit convenablement pulvérisé et déposé en couche épaisse, pour en extraire un ou plusieurs constituants solubles (parfums, alcaloïdes, etc.). Entraînement des sels solubles par l'eau qui circule dans le sol de haut en bas.
Oligo-éléments	essentiels à risque de carence démontré : iode, fer, cuivre, zinc, sélénium, chrome, molybdène, bore ; oligo-éléments essentiels à risque de carence

	faible ou non prouvé chez l'être humain : manganèse, silicium, vanadium, nickel, étain, arsenic.
ppm	Partie par million
PVC	Polychlorure de vinyle
PSA	Les procédés à variation de pression
Roches ultrabasiques	sont des roches magmatiques et méta-magmatiques très pauvres en silice, moins de 45 % en masse, d'où leur caractère basique, et contenant plus de 90 % de minéraux riches en fer et magnésium (caractère ma-fique : Mg et Fe) : généralement plus de 18 % d'oxyde de magnésium, un taux d'oxyde de fer élevé, peu de potassium.
TSA	Les procédés à variation de température
Toxicité spécifique	Substance toxique est un terme courant qui comprend habituellement les produits chimiques industriels et commerciaux, les métaux lourds, les sous-produits des industries manufacturières et les pesticides qui, lorsque rejetés dans l'environnement, peuvent nuire à la santé humaine ou à la qualité de l'environnement
V	Volume

La pollution de l'eau correspond à la présence dans l'eau de minuscules organismes, de produits chimiques ou de déchets industriels. Cette pollution touche les eaux de surface (océans, rivières, lacs) et les eaux souterraines qui circulent dans le sol. Elle entraîne une dégradation de la qualité de l'eau, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe beaucoup le milieu aquatique.

Les métaux lourds, provenant de nombreuses applications industrielles telles que la métallisation et la production des batteries cadmium-nickel, est un danger potentiel pour l'homme et l'environnement. Plusieurs composés contenant du cadmium et de Fer sont classés dans la liste des produits carcinogènes et peuvent induire beaucoup de types de cancer [1]. Il devient donc indispensable de trouver et de mettre au point de nouveaux procédés de traitement des effluents industriels contenant du cadmium et de fer.

L'adsorption des métaux lourds a fait l'objet de plusieurs recherches [2]. Dans ce cadre, nous avons essayé d'étudier le phénomène d'adsorption du Cadmium et de Fer, sur un charbon que nous avons préparé par carbonisation des peaux de grenade dans différentes conditions opératoires.

Le mémoire est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre donne des généralités sur les métaux lourds, leurs origines, leurs effets sur l'homme et l'environnement et leurs méthodes d'élimination et en particulier le Cadmium et le Fer

Le deuxième chapitre présente des généralités sur le phénomène d'adsorption et expose quelques modèles d'isothermes d'adsorption en mode statique. Et consacré à la description des charbons actifs, leurs compositions, leurs utilisations et quelques recherches sur l'utilisation des charbons actifs comme adsorbants.

Le troisième chapitre présente les caractéristiques physico-chimiques de charbon actif naturel utilisé tout au long de ce travail.

Le dernier chapitre comporte l'adsorption du Cadmium et de fer sur le charbon naturels en mode statique. Les résultats obtenus sont comparés à ceux trouvés en utilisant les carbonisas des peaux de grenade permettant ainsi de vérifier l'efficacité de la carbonisation sur l'adsorption du cadmium et de fer. Et on a étudie la carbonisation des peaux de grenade ainsi que l'effet des paramètres suivants : la température, le temps de carbonisation, la concentration des métaux lourds, sur l'adsorption du charbon actif naturel, et les isothermes d'adsorption ainsi que les rendements d'adsorptions obtenus dans les conditions optimales de carbonisation.

Enfin en a terminer notre travail avec une conclusion générale.

Chapitre I : Pollution par les métaux lourds

I.1-Introduction :

Depuis la révolution industrielle à ce jour, les eaux douces sont tout le temps exposées à la pollution avec ses diverses formes. Les eaux qui sont plus exposées à la pollution due aux métaux lourds sont les eaux près des centres d'enfouissement techniques, si leurs lixiviat ne sont pas dotés d'une station d'épuration moderne qui utilise des procédés appropriés aux traitements des métaux lourds et les eaux usées des miniers. Ajoutant aussi les eaux de ruissellements qui traversent les champs où on utilise des engrais, insecticides et pesticides contenants des métaux lourds.

L'eau est un vecteur transportant ces métaux lourds de leurs sources jusqu'à notre corps humain en passant par les chaines alimentaires (fruits, légumes, algues, poissons, viande animale et l'eau potable). Même si les métaux lourds sont à l'état de trace, qui ne constituent pas un réel danger dans un environnement précis, leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes jusqu'à atteindre des concentrations critiques qui les rendent dangereux. **[1]**

Ces polluants ont un fort impact toxicologique sur nos sources hydriques. Parmi ces métaux toxiques, on peut citer : le plomb (Pb), le mercure (Hg), le chrome(Cr), le cadmium(Cb), le fer(Fe) et l'arsenic(As).

Les métaux lourds se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et leur pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel, et par conséquent la présence de ces derniers dans l'environnement peut être nuisible à plusieurs variétés d'espèces vivantes. Pour cela des recherches scientifiques ont été développées afin de minimiser leurs concentrations.

Dans ce chapitre sont donnés quelques généralités sur les métaux lourds, notamment leurs origines, leurs effets sur l'environnement et la santé. Quelques procédés d'élimination de ces métaux et en particulier le cadmium et le fer sont également évoqués.

I.2-Définition des métaux lourds :

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.D'un point de vue scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme:

- ✓ tout métal ayant une densité supérieure à 5 g/cm3.
- ✓ tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11).
- ✓ tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C6H5N).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), et le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), et le zinc (Zn).

Enfin, en général, dans l'industrie, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 g/cm3, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme. **[2]**

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en de très faibles quantités. Certain de ces éléments comme le cuivre, le zinc et le sélénium, sont essentiels à l'ensemble des organismes vivants ou à de grands groupes d'organismes. D'autres ont des fonctions plus ou moins importantes comme le nickel pour l'uréase, mais aussi l'arsenic et le chrome dans certains constituants. Enfin, certains n'ont pas de fonctions biologiques reconnues (oligo-élément), mais ils peuvent pour des teneurs élevées et sous forme chimique bio disponible, devenir toxique. **[3]**

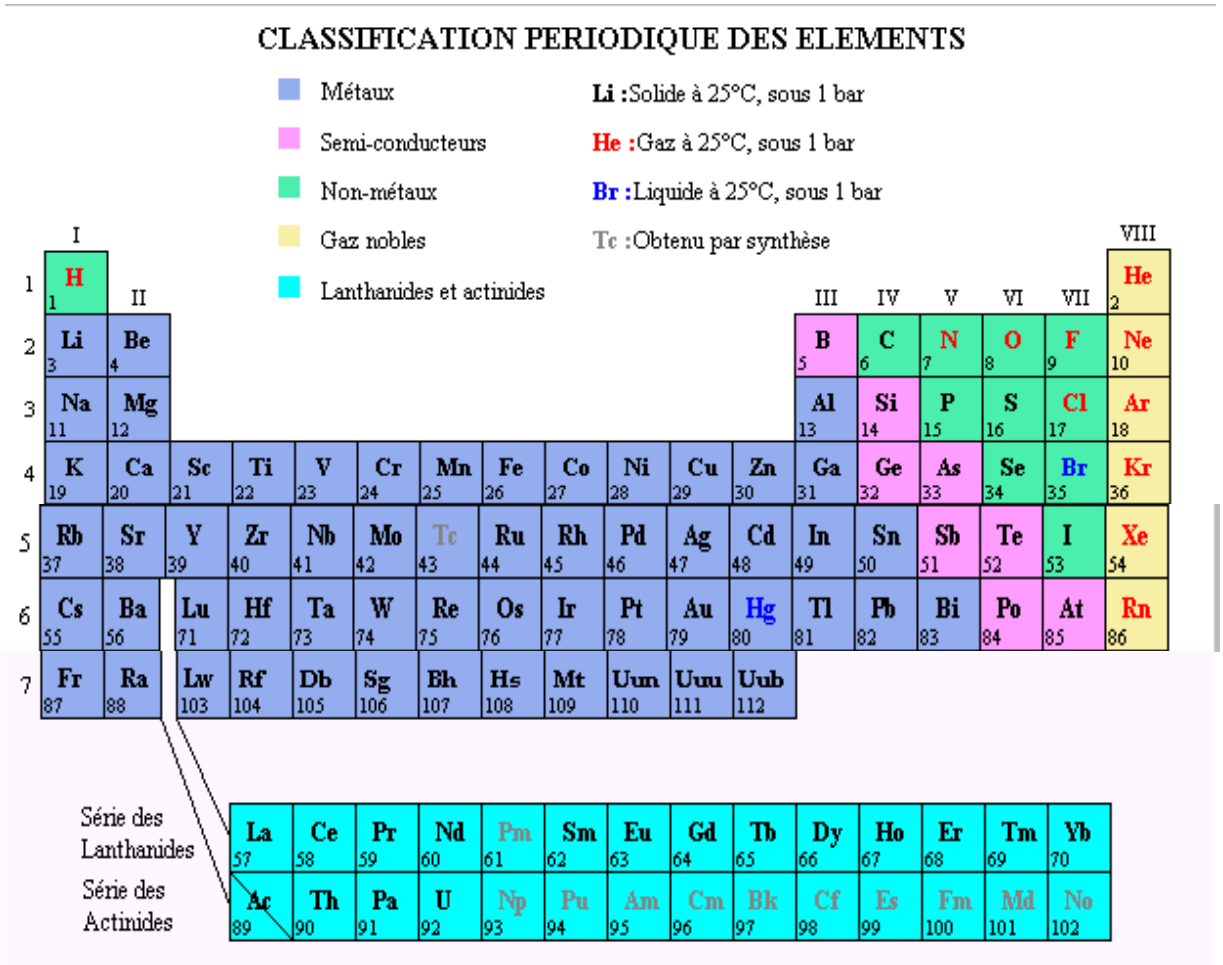
Par ordre décroissant de toxicité spécifique, les métaux sont classés comme suit:

Hg > Cr >Ti >Mo > Cu > Ni > Pb > Zn **[4]**



Figure I.1 : *Aspect du certains métaux lourds* **[5]**

Tableau I.1 : *Classification périodique des éléments métalliques analysés* **[5]**



I.3-Origine des métaux lourds :

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques.

I.3.1 Origine naturelle :

On peut souligner des teneurs moyennes très faibles dans la croûte terrestre, qui sont souvent inférieures à celles du fond géochimique observé dans certaines formations. Elle dépend en premier lieu de la teneur dans la roche qui est à l'origine du sol, mais également des processus qui sont intervenus lors de la formation du sol, qui ont pu lessiver ou plus généralement concentrer l'élément en question.

I.3.1.1 Les roches primaires :

Sont désignées ainsi les roches indemnes de toute oxydation ou altération ultérieures, notamment celles des agents météorologiques.

- **Roches ignées (magmatiques)**

L'incorporation des éléments en traces dans les roches ignées est largement contrôlée par leur état de valence et leur rayon ionique. Les similitudes de ces paramètres avec ceux des ions majeurs vont déterminer l'affinité des éléments traces à se substituer dans les minerais des roches. Cependant d'autres paramètres comme l'électronégativité et le type de coordination sont également importants. Ainsi les éléments de transition de la première rangée sont principalement incorporés dans les minéraux ferromagnésiens des roches ultrabasiques (Cr, Ni) ou basiques (Co, V). Les roches plutoniques (granites, diorites) ou effusives (andésites, basaltes), les plus riches en métaux de transition du groupe du fer (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) sont précisément les roches contenant beaucoup de fer. Le plomb (Pb2+) se substitue préférentiellement au potassium et plus abondant dans les roches potassiques (syénites, granites).

- **Roches sédimentaires et métamorphiques**

Il existe de fortes contractes de fond géochimique entre les faciès sédimentaires qui en dehors de tout phénomène minéralisateur contiennent généralement peu d'éléments traces (grés, calcaires, etc.), alors que les sédiments associés à une phase organique détritique (black shales) peuvent concentrer de nombreux éléments traces et atteindre des teneurs économiques (terre rares, Ge, Pb, Zn, V, etc.). Au cours de la diagenèse, les circulations de fluides dans les séries sédimentaires peuvent également permettre des concentrations élevées en Zn, Cu, Pb, U, V, Mo, Se, etc.

Dans des sites pièges pouvant conduire à la formation de gisements. Si les roches contiennent du soufre, beaucoup de métaux lourds vont s'associer à ce dernier plutôt qu'aux silicates ou oxydes. Les métaux ayant une affinité particulière pour le soufre sont dits chalcophiles par opposition aux éléments lithophile qui se lient aux silicates, même en présence de soufre. Cette distinction est importante non seulement au plan fondamental, mais aussi pour les problèmes d'environnement : parmi les chalcophiles se trouvent la quasi-totalité des éléments toxiques, Hg, Cu, Pb, Mo, Ni, Zn, Cb, Sb, etc. Le chrome est l'un des rares éléments toxiques à ne pas être associé à la géochimie du soufre.

I.3.1.2 les roches de la zone d'oxydation :

On désigne ainsi les roches situées à peu de distance de la surface du sol, une à quelques dizaines de mètres au maximum, et qui sont le siège de circulation d'eaux météorologiques chargées en oxygène. Cette zone d'oxydation correspond à la partie supérieure des nappes phréatique, ainsi qu'à la couche comprise entre le niveau de l'eau et le sol (zone dite non saturée).

I.3.1.3 Les sols

Les sols se développent au sommet de la zone d'oxydation des substratums rocheux et doivent aux roches une bonne part de leur composition minéralogique et géochimique. Deux cas se présentent :

- ✓ Les roches primaires sont dépourvues de sulfures.
- ✓ Il y a des sulfures dans les roches primaires : dans ce cas, on peut rencontrer dans les sols des minéraux très riches en métaux lourds, et les sols eux-mêmes sont plus ou moins fortement enrichis : ce sont les zones d'anomalies géochimiques**. [6]**

I.3.2 Origine anthropique :

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds.

Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciation) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres compartiments. Les origines anthropiques des métaux lourds sont diverses, le tableau I.2 nous renseigne sur les flux naturels (altération des roches,…) et anthropogénique (lié aux activités humaines). **[7]**

Tableau I.2: *flux des métaux lourds dans l'environnement* **[4]**

Eléments	Flux anthropogénique (1)	Flux naturel (2)	Rapport (1)/ (2)
As	150	90	1,7
Cd	43	4,5	9,6
Cr	7810	810	9,6
Cu	9162	375	24,4
Pb	3665	180	20,4
Hg	17,8	0.9	19,8
Ni	1134	255	4,4
Zn	7467	540	13,8

On constate que les rapports **(flux anthropogénique/ flux naturel)** sont tous supérieurs à 1 c'est à dire que le risque de contamination des cycles biogéochimiques par les activités humaines est très grand. L'influence de celles-ci est marquée par une augmentation de la concentration en métaux dans les sédiments des rivières et des lacs (liée à leur faible solubilité aux pH habituels des eaux (5 à 9). Dans le sol, la pollution est plus sournoise puisque ce compartiment a la propriété de fixer les métaux. On risque donc d'observer des effets de bioaccumulation.

I.3.2.1 L'industrie :

Les combustions de charbon engendrent des effluents gazeux qui peuvent contenir (As, Hg, Mo, Se). D'autres émissions gazeuses viennent des fonderies : (Ta, Cr, Pb). Les industries de

traitement de surface (cadmiage, zingage, galvanisation, chromage, étamage, nickelage, anodisation de l'aluminium) peuvent rejeter des effluents liquides contenant du (Cr, Zn, Cd, etc.). Les sites de traitement du bois peuvent rejeter du Cu et du Cr notamment.

Les pigments pour peintures et encres peuvent contenir du (Cd, Pb, Zn, Cr).Les tanneries peuvent rejeter des effluents chargés de (Cr3+). Notons que la plupart des industries font des efforts d'épuration des eaux et des gaz. Il est également possible de modifier les procédés de fabrication pour les rendre moins polluants (technologies propres).

I.3.2.2 Les transports :

On observe, sur les routes, des dépôts de métaux agglutinés avec les huiles de carter (usure des moteurs) ainsi que des dépôts provenant de l'usure des pneus; On peut observer une contamination en Pb et Cd sur une bande de 10 à 20 m le long de l'axe routier Les eaux de ruissellement des chaussées urbaines et autres peuvent être assez chargées en polluants. En milieu urbain, les eaux de pluie peuvent également emporter les métaux des toitures (Pb, Zn, Cu). **[8]**

I.3.2.3 L'agriculture :

L'épandage d'engrais peut amener des métaux (Sr, Ba, Mn, F, Zn, Cd) provenant des craies phosphatées, phospho-gypse. Les effluents d'élevage peuvent également apporter du Cu, Zn, et Mn. En effet, les rations alimentaires des porcs, volailles et des bovins sont enrichies en Cu (35 à 175 ppm) et en Zn (150 à 250 ppm) qui se retrouvent intégralement dans les lisiers et fumiers. Les produits phytosanitaires peuvent également apporter du cuivre (cas bien connu de la bouillie bordelaise : sulfate de cuivre additionné de chaux). Ce composé est utilisé comme fongicide (vigne, pomme de terre,…..) L'étain et l'arsenic peuvent également entrer dans la formulation de certains pesticides. **[9].**

I.3.2.4 Les décharge de déchets ménagers :

Les métaux lourds sont régulièrement présents dans les décharges. Des études ont montré qu'il restait 99,9% du stock des métaux dans la décharge au bout de 30 ans. **[10]**

On a déterminé un ordre de «mobilité» (facilité de transfert dans la phase aqueuse) :

Ni>Zn>Cd>Cr>Pb>Cu. **[4]**

Le pH, le potentiel redox, la présence de sulfures, la complexassions sont des facteurs qui influencent grandement la possibilité de retrouver ces métaux dans les milieux aquatiques. **[11]**

I.3.2.5 Les exploitations minières :

Les éléments métalliques sont en concentration très importante sur les sites miniers.

Lorsque les métaux sont inclus dans les minerais, ils sont peu altérables donc peu mobiles.

Les risques résultent de l'érosion des sulfures qui, par oxydation à l'air, forment de l'acide sulfurique qui solubilise ainsi le métal. **[12]**

I.3.2.6 Corrosion des canalisations :

Il s'agit ici des canalisations qui amènent l'eau potable vers le robinet. Certaines canalisations en cuivre se recouvrent intérieurement de Cu (OH) 2 et de CuCO3. Les soudures (Pb-Sn) peuvent s'oxyder en carbonate de plomb. Les tuyaux de plomb sont éliminés de plus en plus en raison de la toxicité de ce métal. **[13]**

I.4-Utilisation des métaux lourds :

Tableau I.3 : *utilisations des métaux lourds* **[14]**

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

I.5-Toxicité des métaux lourds :

La plupart du temps ces métaux sont ingérés sous forme ionique. Pour autant, il existe aussi des risques sous forme cutanée ou par inhalation. Le Nickel : Il est toxique par contact cutané (il provoque des dermites), par ingestion et inhalation. Il est considéré comme cancérigène. Il donne lieu à une concentration modéré dans les chaines alimentaires.

- ✓ **Le Plomb** : Il est fortement toxique, par ingestion et inhalation, avec des effets sur le système cardiovasculaire, les systèmes nerveux et le rein. Les infections au plomb sont nombreuses, avec en particulier le saturnisme.
- ✓ **Le Zinc** : Il est relativement soluble, notamment dans les sols légers et acides. C'est un oligo-élément pour les plantes, les animaux et les hommes, il est peu toxique dans l'environnement.

- ✓ **Le Chrome** : C'est un oligo-élément à faible dose. Il est fortement toxique par contact cutané, ingestion et inhalation, et considéré comme cancérigène.
- ✓ **Le Cuivre** : Il est relativement peu toxique, et est considéré comme un oligo-élément à faible dose.
- ✓ **Le Mercure** : Sa faible température de fusion le rend volatil à température ordinaire. Il est considéré comme l'un des éléments les plus dangereux pour les êtres vivants. Il y a possibilité de concentration dans les chaines alimentaires, notamment dans l'eau. **[15]**

I.6- Pollution par les métaux lourds :

I.6.1 Les effets sur l'environnement :

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur tous les compartiments environnementaux.

Les écosystèmes sont constitués de deux secteurs étroitement imbriqués qui déterminent leur structure, leur fonctionnement et leur évolution **[16]**

- ✓ La nature des biotopes terrestres conditionne le comportement, le devenir, la biodisponibilité et donc les effets toxiques des métaux lourds, et influence considérablement la présence et l'activité des populations.
- ✓ La biocénose qui réunit l'ensemble des populations vivant au sein d'un même biotope selon un état d'équilibre dynamique faisant intervenir des relations nutritionnelles et énergétiques complexes entre elles et entre le biotope.

L'identification des dangers de métaux lourds s'appuie sur les tests éco toxicologiques terrestres et aquatiques qui couvrent des populations de niveaux trophiques différents.

Les essais réalisés sur des insectes pollinisateurs (Apis mellifica), des oiseaux (coturnix japonica, colinus virginiatus, Anas platyrhynchos) ou des mammifères estiment l'inhibition de la germination, de la croissance des plantes ou de la reproduction des animaux. Ces effets atteignent l'homme à travers la chaîne alimentaire **[4].**

I.6.1.1 Contamination des sols

Le sol est un support de nombreuses activités humaines (industrialisation, urbanisation, agriculture), son rôle clef en matière d'environnement a été reconnu récemment : il intervient comme réacteur, récepteur, accumulateur et filtre des pollutions **[17].** Le sol, comparativement à l'air et à l'eau, est le milieu qui reçoit les plus grandes quantités d'éléments en traces produites par les activités industrielles et constitue un lieu réceptacle des métaux lourds, Tableau (I.2) [Flux des métaux lourds dans l'environnement].

Deux principaux types de pollutions anthropiques sont responsables de l'augmentation des flux de métaux : la pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels) et la pollution liée aux activités agricoles.

Les conditions physico-chimiques de la majorité des sols cultivés (milieu oxydant, pH élevé, richesse en argile) sont propices à la fixation des métaux lourds dans les parties supérieures du sol liés à la fraction fine. Il y a donc un risque important d'entraînement, par ruissellement, particulièrement en cas d'orage sur un sol nu et pentu. En général, les sols argilo- limoneux fixent les métaux par adsorption ce qui n'est pas le cas pour les sols sablonneux **[18].**

Le pH joue également un rôle, lors du chaulage, le pH augmente et réduit la mobilité des métaux lourds **[19].**

I.6.1.2 Contamination de l'air :

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines **[20].**

I.6.1.3 Contamination de l'eau :

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.), et de plus cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres qui sont :

La forme chimique initiale du métal ;

- ✓ La perméabilité du sol et du sous-sol ;
- ✓ La porosité du sol ;
- ✓ Le pH : dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques ;
- ✓ L'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'intégrer des métaux, alors que d'autre les solubilisent par acidogénèse ;
- ✓ Le potentiel redox du sol ;
- ✓ La composition minéralogique du sol : (complexation des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc. **[21]**

I.6.2 Les effets sur la santé :

Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie. En effet, la cellule est l'unité biologique fondamentale la plus petite or les métaux lourds peuvent entraîner sa dégénérescence. Certains d'entre eux sont cancérigènes, il peut donc y avoir atteinte de l'entité élémentaire de la vie.

Les métaux lourds peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale. Il n'est alors plus capable de réagir et de s'adapter aux diverses situations.

Les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne. Certains d'entres eux ont des effets tératogènes et d'autres peuvent entraîner des troubles de la fécondité. Comme nous le voyons donc, chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans son environnement. Le tableau I.3 regroupe les effets de certains métaux lourds sur la santé **[22].**

Tableau I.4 : *Effets de certains métaux lourds sur la santé* **[23].**

Métaux	Effet sur la santé
Arsenic	▪ Cancérigène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau…). ▪ Pas d'organes ciblent pour les expositions de longues durées.
Cadmium	▪ Potentiel toxique élevé. ▪ Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose. ▪ Oxydes, chlorures, sulfates et le cadmium sont classés cancérigènes.
Chrome	▪ Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme. ▪ Trouble dermatologiques, anémie. ▪ Composés avec du chrome VI responsable d'eczéma ; Cr VI cancérigène (groupe A1: cancer prouvé chez l'homme).
Cuivre	▪ Effet irritant par inhalation, allergie par contact. ▪ Lésion du foie par voie orale sur période longue.
Mercure	▪ Tous les composés du mercure sont toxiques à de faibles doses. ▪ Cerveau et rein touchés. ▪ Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système neveux central et périphérique.

	▪ Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus.
Nickel	▪ Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible. ▪ Composés du nickel sont cancérigènes (groupe A1) pour le nez, poumon.
Plomb	▪ Entraîne l'anémie forte dose ; ▪ Perturbe le système nerveux et les reins. ▪ Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale).
Vanadium	▪ Effet irritatif à forte dose pour les yeux, le nez, les bronches.
Zinc	▪ Pas d'effet cancérigène du zinc par voie orale ou par inhalation. ▪ Mais, le chromate de zinc est cancérigène.

I.7-Procèdes d'élimination des métaux lourds :

Le problème de l'élimination des métaux lourds est rendu délicat par le fait de leur activité à des doses souvent très basse. Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'élimination de ces métaux, les plus utilisées sont :

- ✓ Adsorption.
- ✓ Filtration par membrane.
- ✓ Echange d'ions.
- ✓ Electrocoagulation-floculation.
- ✓ Fixation biologique.
- ✓ Précipitation chimique.

Le tableau I.4 **[24]** donne l'efficacité d'élimination des métaux lourds par ces procédés

Tableau I.5: *Les méthodes d'éliminations des métaux lourds***.**

	Cadmium	**Chrome**	**Mercure**	**Nickel**	**vanadium**
pré chloration	**Amélioration l'élimination des métaux lourds**				
Coagulation	**-**	**-**	*****	******	*****
Filtres à sable	********	**-**	*******		
Echangeur d'ions	*******	*******	******		******
Charbon actif	******	******	*******	******	******

- : Pas d'effet. / ***** : Peu d'effet. / ****** : Suffisant pour répondre aux normes en vigueur. /******* : Excellent.

I.8. Normes de rejet des métaux lourds :

Il est important de doser les métaux lourds avec précision afin de s'assurer que les normes sont respectées. Dans le cas contraire, il est indispensable d'utiliser des procédés de dépollution afin de les éliminer **[25].** Le tableau I.6 donne les normes de rejet des métaux lourds.

Tableaux I.6: *Norme de rejet des métaux lourds*

Polluants	**Valeur limite de rejet (mg/l)**
Aluminum	5
Cadmium	0.2
Chrome II	3
Chrome VI	0.1
Fer	5
Manganèse	1
Mercure	0.01
Nickel	5
Plomb	1
Cuivre	3
Zinc	5

I.9.Pollution par le cadmium :

I.9.1 Généralité sur le cadmium :



Figure I.2 : *le cadmium* **[5]**

Tableau I.7 : *Généralité sur le cadmium*

Symbole	Cd
Numéro atomique	48
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 18, 2
Masse atomique	112,414 u
Isotopes les plus stables	^{114}Cd stable avec 66 neutrons (28,73 %), ^{112}Cd stable avec 64 neutrons (24,13 %), ^{111}Cd stable avec 63 neutrons (12,8 %), ^{110}Cd stable avec 62 neutrons (12,49 %), ^{108}Cd stable avec 60 neutrons (0,89 %)
Série	métaux de transition
Groupe, période, bloc	12, 5, d
Densité	8,69
Point de fusion	321,07 °C
Point d'ébullition	767 °C

I.9.2 Propriétés du cadmium :

Le cadmium se présente sous la forme d'un métal argenté. Par ses propriétés physiques, on peut le rapprocher du zinc, mais il est chimiquement moins réactif. Des vapeurs jaunes toxiques sont générées lorsque le cadmium s'évapore. Ductile, malléable, le cadmium est aussi résistant à la corrosion atmosphérique.

I.9.3 Utilisation du cadmium :

Des écrans de télévision aux barres de contrôle des réacteurs nucléaires, le cadmium est polyvalent. On le retrouve aussi dans les colorants, notamment les peintures. Ce métal entre aussi dans la composition des piles dites rechargeables et des accumulateurs. Le cadmiage, application de cadmium en couche mince sur un métal, protège le support de la corrosion. Quant au sulfure de cadmium, il permet de stabiliser le PVC.

I.9.4 Effets du cadmium sur la santé :

Le cadmium a un effet important sur la santé dans le sens où il peut provoquer de nombreux troubles graves. Les fumeurs en inhalent par la fumée de tabac, provoquant des dommages pulmonaires. Le cadmium se retrouve aussi stocké dans les reins, ce qui provoque l'excrétion de protéines essentielles ou encore de sucre. D'autres effets peuvent être dus au cadmium, comme des diarrhées, des douleurs d'estomac, des vomissements. On évoque aussi la fracture des os, une fertilité perturbée, des soucis au niveau immunitaire. Il est également soupçonné d'altérer l'ADN et d'être un facteur de risque pour le cancer. **[26]**

I.9.5 Effets du cadmium sur l'environnement :

Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Environ 25 000 tonnes de cadmium sont libérées par an. Environ la moitié de ce cadmium est libéré dans les rivières lors de l'usure de la roche et, du cadmium est libéré dans l'air lors des feux de forêts et par les volcans. Le reste du cadmium relâché provient des activités humaines. Les flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols.

Ces flux proviennent par exemple de la production de zinc, des engrais bio-industries. Du calcium peut aussi être rejeté dans l'air lors de la combustion des déchets (ménagers) et lorsqu'on brûle des combustibles fossiles. Grâce à la mise en place de règle, peu de cadmium pénètre maintenant dans l'eau lors des rejets de déchets ou d'eaux usées provenant des particuliers ou des industries. Une autre source importante d'émission de cadmium est la production de fertilisants non naturels à base de phosphate. Une partie du cadmium se retrouve dans le sol après que le fertilisant ait été appliqué sur les terres agricoles et le reste du cadmium se retrouvent dans les eaux de surface quand les déchets provenant de la production des fertilisants sont rejetés par les entreprises de production.

Le cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues. Ces boues riches en cadmium peuvent polluées aussi bien les eaux de surface que les sols. Le cadmium est fortement absorbé par les matières organiques dans les sols. Quand le cadmium est présent dans les sols cela peut être extrêmement dangereux, car la consommation par l'intermédiaire de la nourriture va augmenter. Les sols acidifiés amplifient la consommation de cadmium par les plantes. C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre. Le cadmium peut s'accumuler dans leur organisme. Les vaches ont des quantités importantes de cadmium dans leurs reins de ce fait.

Les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont extrêmement sensible à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir avec de très faibles concentrations et ceci a des conséquences pour la structure du sol. Quand les concentrations en cadmium dans le sol sont importantes, elles peuvent influencer les processus des micro-organismes du sol et menacer tout l'écosystème du sol.

Dans les écosystèmes aquatiques le cadmium peut être bio accumulé dans les moules, les huîtres, les crevettes, les langoustines et les poissons. La sensibilité au cadmium peut varier entre les organismes aquatiques. Les organismes des eaux salées sont connus pour être plus résistants à l'empoisonnement au cadmium que les organismes d'eau douce. Les animaux mangeant ou buvant du cadmium peuvent parfois avoir une pression artérielle élevée, une maladie du foie et des problèmes aux nerfs ou au cerveau. **[27]**

I.10 Pollution par le Fer :

I.10.1 Généralité sur le fer :



Figure I.3 : *le fer* **[5]**

Tableau I.8 : *Généralité sur le fer*

Symbole	Fe
Numéro atomique	26
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 14, 2
Masse atomique	55,845 u
Isotopes les plus stables	^{56}Fe stable avec 30 neutrons (91,72 %), ^{54}Fe avec une demi-vie de 3,1 x 10^{22}années (5,845 %), ^{57}Fe stable avec 31 neutrons (2,2 %), ^{58}Fe stable avec 32 neutrons (0,28 %)
Série	métaux de transition
Groupe, période, bloc	8, 4, d
Densité	7,874
Point de fusion	1.538 °C
Point d'ébullition	2.861 °C

I.10.2 Propriétés du fer :

Métal gris, le fer possède plusieurs formes allotropiques selon la pression et la température (cubique centrée, cubique à faces centrées, hexagonale compacte). Ce métal ferromagnétique possède une dureté entre 4 et 5 selon l'échelle de Mohs. On lui connaît trois oxydes : l'oxyde de fer(II) FeO (oxyde ferreux), l'oxyde de fer(III) Fe2O3 (oxyde ferrique) et l'oxyde de fer (II, III) Fe3O4.

I.10.3 Utilisation du fer :

Le fer n'est utilisé pur que pour des soudures sur acier inoxydable par exemple. Le fer est le principal ingrédient de l'acier et de la fonte. Celle-ci contient de 2,1 % à 6,67 % de carbone.

L'acier, lui, contient de 0,025 % à 2,1 % de carbone. Quand on se situe à moins de 0,025 % de carbone, les produits entrent dans la catégorie des fers industriels.

On a longtemps employé le fer métallique et ses oxydes dans les supports d'enregistrement de données, comme les disquettes ou les bandes magnétiques.

I.10.4 Effet du fer sur la santé :

Le fer entre dans la composition de l'hémoglobine, l'agent qui transporte l'oxygène dans le corps humain. Le contact du fer peut provoquer des problèmes oculaires s'il demeure dans les tissus. En outre, l'inhalation excessive de vapeurs d'oxyde de fer est un facteur de risque du cancer du poumon.

Une carence en fer provoque une anémie et peut entraver le développement cognitif et socio-émotionnel du cerveau de l'enfant. On sait en outre que la carence en fer peut renforcer les effets de certaines intoxications comme le saturnisme. **[26]**

I.10.5 Effet du fer sur l'environnement :

Le Fer (III)-O-arsénite, penta hydrate peut être dangereux pour l'environnement. Une attention particulière devrait être portée aux plantes, à l'air et à l'eau. Il est fortement conseillé de ne pas laisser entrer le produit chimique dans l'environnement parce qu'il persiste dans l'environnement. **[27]**

I.11 Conclusion :

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

Il a été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer.

Chapitre II : Généralités sur le procède d'adsorption et de charbon actif

II.1 Introduction :

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

II.2 Généralité sur l'adsorption :

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une absorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse **[1].**

L'adsorption est un phénomène de surface universel. En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité.

L'adsorption est la fixation des molécules dissoutes par la phase solide. Cette fixation est due à l'établissement de liaisons secondaires de surface entre l'adsorbant et la molécule adsorbée : liaison dipôle-ion, ou dipôle-dipôle ou liaison de Van der Waals **[2].**

Dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent à l'état de traces **[3].** Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint **[4].**

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et adsorption chimique.

Dans l'adsorption physique, les forces de Van Der Waals agissent entre le composé adsorbé et l'adsorbant. Ce processus dégage une chaleur entre 8 et 21 KJ/mole.

En chimisorption, un lien chimique s'établit entre la substance adsorbée et l'adsorbant ; des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ/mole. L'équilibre d'adsorption, entre adsorbant et adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont le pH, la porosité, la température, la concentration, la nature de l'adsorbant (composition, structure, porosité et état granulométrique) et la nature de l'adsorbât **[5].**

II.3 Types d'adsorptions :

II.3.1 Adsorption physique :

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du gaz. Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion du gaz dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de gaz. L'adsorption physique repose sur le potentiel de paire U(r), décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non.

Ce potentiel est relié aux forces de Van Der Waals, ces forces mises en jeu se résument en:

- ✓ ***forces de dispersion de London***, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés, ces forces (énergies) varient en 1/r6;
- ✓ ***forces de Keesom***, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents et qui varient également en 1/r6 ;
- ✓ ***forces d'induction de Debye***, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécule possédant un dipôle induit par le précèdent, elles varient aussi en 1/r6 ;
- ✓ ***forces de répulsion***, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. La polarisation des molécules du gaz à l'intérieur du champ électrique de la surface du solide produit un potentiel d'interaction très important. Ce potentiel dépend de l'intensité du champ électrique à la surface de l'adsorbant et de la polarisabilité des molécules de gaz. Ce type d'interaction se rencontre dans le cas des adsorbants contenant des ions (zéolithe) ou dans le cas d'adsorbants qui présentent des groupements de surface comme nous le verrons plut tard. Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption.

I1.3.2 Adsorption chimique :

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de200 kJ/mole (~ 20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- ✓ soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.
- ✓ soit une liaison covalente.

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide **[6].**

Le tableau (II.1) permet une comparaison rapide entre les deux phénomènes.

Tableau II.1** : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption **[1, 7,8].

PROPRIETES	PHYSISORPTION	CHIMISORPTION
♦ Température du Processus	Relativement basse	Plus élevée
♦ Liaison entre liquide et solide	Physique, type Van Der Waals	Chimique, type covalent plus caractère ionique
♦ Effet à distance	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en monocouche
♦ Energie	Faible	Plus élevée
♦ Désorption	Facile	Difficile
♦ Cinétique	Très rapide	Très lente

II.4 Mécanisme d'adsorption :

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle des liquides et elles sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface : on dit qu'elles s'adsorbent.

La force qui retient une molécule adsorbée dépend de la configuration spatiale de l'interface **[9-10].**

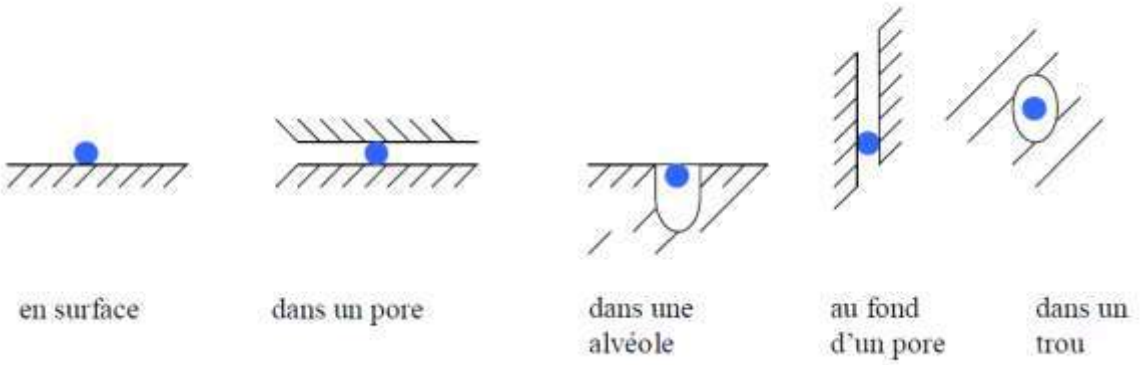


***Figure II.1** : configuration spatiale des différentes interfaces*

II.5 Isotherme d'adsorption :

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant, pour pouvoir concevoir et dimensionner les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée **[11].**

On peut classer les équations d'adsorption en mode statique, selon leur ordre chronologique d'apparition et également par ordre de complexité théorique et mathématique, comme suit : l'équation de Langmuir, Freundlich et BET (Brunauer, Emett et Teller). Par la suite d'autres équations ont été développées **[12].**

II.5.1 Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est proposée en 1918. C'est un modèle simple et largement utilisé.

L'équation de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes : **[1]**

On admet que seule une couche mono moléculaire se forme sur le solide. L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide, chaque site ne pouvant recevoir qu'une particule de gaz. Tous les sites sont thermodynamiquement identiques, et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées, ceci implique que la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement de la surface.

Tout ceci revient à dire que l'adsorption ne concerne qu'une monocouche **[13].**

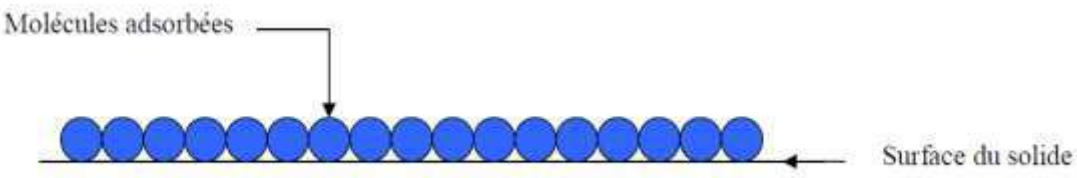


Figure II.2 : *modèle d'une monocouche*

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

$$\frac{x}{m} = \frac{b(x/m)_0.C_e}{1+bCe} \qquad \text{(II.1)}$$

Ce : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l)

(x/m) : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g)

(x/m) 0 : capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

b : paramètre de Langmuir.

L'équation est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{Ce}{x/m} = \frac{1}{b(x/m)_0} + \frac{C_e}{(x/m)_0} \qquad \text{(II.2)}$$

L'équation obtenue est une droite de pente 1/ (x/m)0 et d'ordonnée à l'origine 1/ b (x/m)0 , ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : (x/m)0 et b.

Ce modèle peut présenter quatre types d'isothermes reliés aux divers modes de fixation du soluté sur le solide **[14]** :

- **Type S *:*** indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.
- **Type L *:*** indique une adsorption à plat de molécule bi fonctionnelle.
- **Type H *:*** ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité. Signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- **Type C *:*** ligne droite croissante, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (partage constant) ; concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

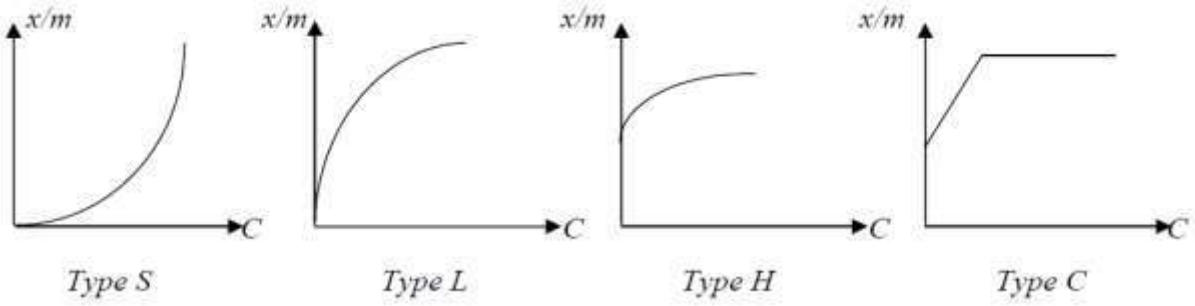


***Figure II.3* :** *les différents types d'isothermes de Langmuir.*

II.5.2 Isotherme de Freundlich :

En 1926, FREUNDLICH a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution **[15].**

Elle repose sur l'équation empirique suivante

$$\frac{x}{m} = K_f . C_e^{1/n} \qquad \text{(II.3)}$$

Où :

x : nombre de grammes de substances adsorbées;

m : nombre de grammes de la substance absorbante;

(x/m): quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g);

Ce: concentration à l'équilibre en mg/l;

KF et ***n*** : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

Cette équation peut être décrite dans sa forme logarithmique :

$$Ln\, x/m = Ln\, K_f + 1/n\, LnC_e \qquad \text{(II.4)}$$

On obtient une droite de pente *1/n* et d'ordonnée à l'origine égale à *Ln KF*, d'où on tire les constantes de Freundlich *KF* et *n*.

II.6 Elément Influence l'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Température: l'adsorption physique est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température **[14].**
- Concentration : l'adsorption d'une substance croit avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toute fois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement.

- Pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires.
- Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.
- Surface spécifique : par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m2/g. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbât donné [**16].**

II.7 Les grands types d'adsorbants « physiques » :

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

- **Les charbons actifs**

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

- **Les zéolithes**

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale (AlO_2M, $nSiO_2$) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et n1.

Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de 1010 V/m, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires.

- **Les alumines activées**

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri hydroxyde d'aluminium Al(OH)3 qui conduit à un produit de composition approximative Al_2O_3, 0.5 H_2O, 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.

- **Les gels de silice**

Les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure après rinçage et séchage. 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.

- **Les argiles activées**

Les argiles activées sont des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. **[17]**

II.8 L'utilisation d'adsorbons:

Les procédés à adsorption « physique » sont très utiles pour la séparation des gaz et la purification des gaz et liquides.

Les charbons actifs et dans une moindre mesure les gels de silice macroporeux, adsorbent très bien les composés organiques tels que les alcanes et alcènes, acides, et autres composés oxygénés. Ils peuvent donc être utilisés dans la purification de gaz et liquides, notamment dans les raffineries et la pétrochimie ou bien dans l'industrie alimentaire.

Les zéolithes possèdent la propriété de séparer les gaz peu condensables (O_2, N_2, Ar, CH_4) sur la base de leurs propriétés de polarisabilité et de moment électrique dipolaire ou quadripolaire. De par leur structure cristalline ils présentent des pores de taille et d'orientation bien organisés et peuvent ainsi servir de tamis moléculaires pour séparer les molécules suivant leur taille et leur forme.

Les alumines et gels de silice microporeux sont de bons agents déshydratants, en ce sens qu'ils retiennent l'eau assez forte pour qu'elle s'adsorbe complètement, et cependant peuvent être régénérés par chauffage modéré.

Les critères de performance d'un adsorbant sont :

- ✓ La capacité d'adsorption pour les composants à retenir.
- ✓ La sélectivité entre les composants à adsorber et les constituants à laisser passer.
- ✓ La désorbabilité (capacité à la désorption dans des conditions de température et de pressions acceptables) des composants retenus qu'il est nécessaire de récupérer lorsque l'adsorbant est saturé.

Trois types de procédés à adsorption « physique » sont utilisés, suivant la nature et les conditions du traitement :

- ✓ **Les procédés à variation de pression** (PSA) pour les gaz. Dans ce cas, l'adsorption est réalisée à pression haute, et la désorption a lieu par abaissement de pression.

- ✓ **Les procédés à variation de température** (TSA) pour les gaz et liquides. La désorption est effectuée par élévation de température et balayage de fluide.
- ✓ **Les procédés à charge perdue**. L'adsorbant est éliminé après saturation.

Le choix du procédé réside dans la concentration du composant à éliminer, son affinité vis àvis de l'adsorbant, de la pression du gaz, et bien-sûr de la nature du fluide à traiter.

Les adsorbants « chimiques » peuvent être soit éliminés, soit plutôt régénérés par action d'un traitement chimique qui rend à l'adsorbant ses propriétés initiales. Par exemple, un adsorbant contenant du cuivre métallique peut être employé pour éliminer des traces de dioxygène qu'il captera en formant de l'oxyde CuO, lui-même régénéré par action du dihydrogène dilué dans le diazote avec formation d'eau.

Les critères de performance d'un procédé sont :

- ✓ La productivité, c'est-à-dire la quantité de fluide traité par unité de masse d'adsorbant.
- ✓ Le rendement, c'est-à-dire la proportion du gaz pur produit sur la quantité totale de gaz traité.
- ✓ L'énergie consommée par unité de volume de gaz pur produit**. [18]**

II .9 Cinétique d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide **[19],** la (figure II.6) représente schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes :

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

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

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

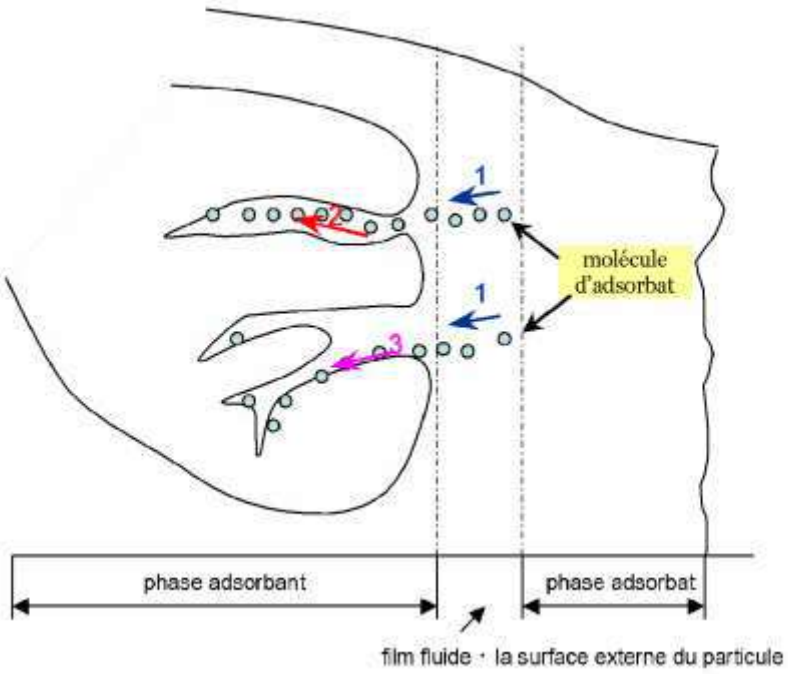


Figure II.5: *Schéma de transport de l'adsorbat au sein d'un grain : 1-diffusion externe, 2-diffusion interne (dans les pores), 3-diffusion de surface* **[20]**

II.9.1.Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, qe, et la quantité qt adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible **[20].**

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Laguerre **[21].**

La loi de vitesse s'écrit : **[20]**

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \qquad \textbf{II.9}$$

Avec :

q_{eq} : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

t : Le temps de contact (min).

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).L'intégration de l'équation **(II 9)** donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}.t \qquad \textbf{(II.10)}$$

II .9.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre :

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant .Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible **[21]**

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \qquad \textbf{(II.11)}$$

L'intégration de la solution (II.11) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2.q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} \qquad \textbf{(II.12)}$$

Avec :

k_2 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mol.min).

q_{eq} : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_{eq}) et la constante du pseudo second ordre k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de t.

Dans notre travail on à utilisé comme adsorbons le charbon actif, on donne quelques généralité sur les quelle

II.10. Le charbon actif :

II.10. 1.Définition de charbon actif :

Le charbon actif (ou activated carbon) ou encore charbon activé est une poudre noire, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse (figure II.6). C'est, en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant.



Figure II.6** : charbon actif **[22]

Le charbon actif est disponible sous deux formes différentes: en poudre ou en granulé.

- **Le charbon actif en poudre ou CAP :**

Prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 µm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents floculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'un inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous- produits d'ozonation diminue.

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

Tableau II.2 : *les avantages et les inconvénients de charbon actif en poudre [23]*

Avantages	Inconvénients
• Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé • Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires. • L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	• le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde. • Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre. • la détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 $mg.L^{-1}$

- ***Charbon actif en granulé (CAG):***

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG Les pesticides et les composés sapides sont les principaux micropolluants organiques. L'élimination de la matière organique sous forme de carbone organique dissous biodégradable fait appel aux phénomènes d'adsorption et de biodégradation. Cette bio élimination est rendue possible par la présence d'une biomasse colonisatrice de la surface du charbon, cette colonisation du filtre demande 1 à 2 mois.

La nitrification de l'ammonium, la réduction des oxydants chlorée résiduelle et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, sont les autres potentialités du charbon actifs en grains.

Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Il faut tenir compte des paramètres suivants lors du choix du charbon actif.

II.10.2 Propriétés

La surface développée par le charbon actif est énorme : un gramme de charbon actif a une surface spécifique comprise entre 400 et 2 500 m². Il est hydrophobe. L'adsorption des gaz nécessite des pores de 1 à 2 nm, alors que des pores de 2 à 10 nm suffisent pour l'adsorption des liquides.

Cette poudre de charbon actif (comme tout charbon de bois) est très salissante.

Un charbon actif est un matériau poreux, c'est-à-dire qu'il possède des cavités sou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique.

Un pore est par définition une cavité plus profonde que large qui existe dans un grain de matière. L'étendue de l'interface existant entre un solide poreux et une phase fluide doit tenir compte de l'aire latérale de tous les pores appelée surface interne par opposition à la surface externe qui est l'enveloppe des particules. La somme de la surface externe et de la surface interne est la surface totale. Plusieurs paramètres permettent de caractériser un charbon actif. [23]

II.10.2.1. Le volume poreux et la taille des pores

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert débouche à la surface du grain et est donc accessible au fluide. Ce volume poreux est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Il est habituellement exprimé en centimètres cube par gramme

d'adsorbant. Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes (voir figures III.3, III.4 et III.5) :

(a) les pores de largeur excédant 50 nm appelés macros pores.

(b) les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés méso pores.

(c) les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nano pores). [24]

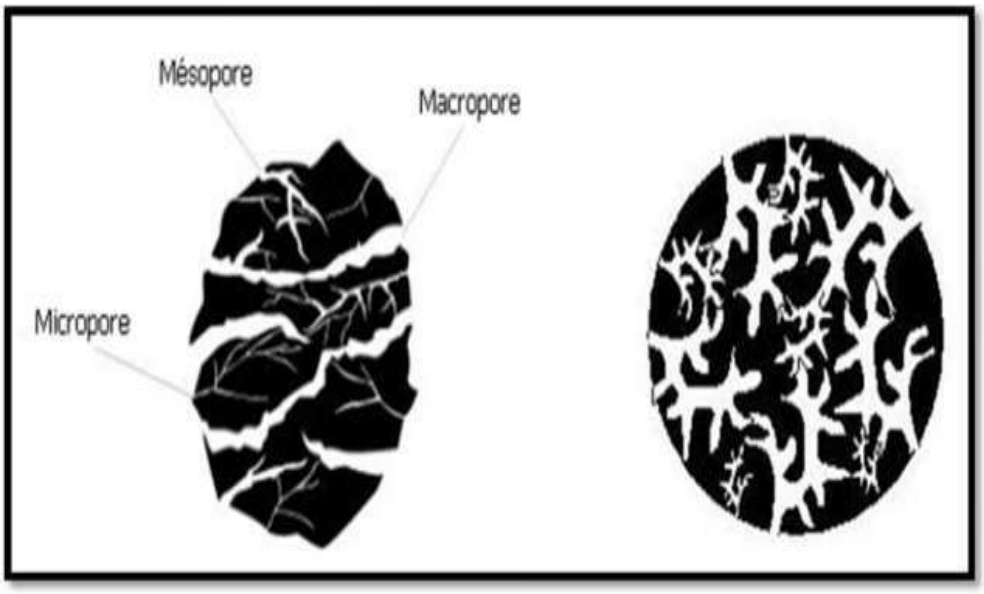


Figure II.7 : Représentations schématisées d'un grain poreux [24]

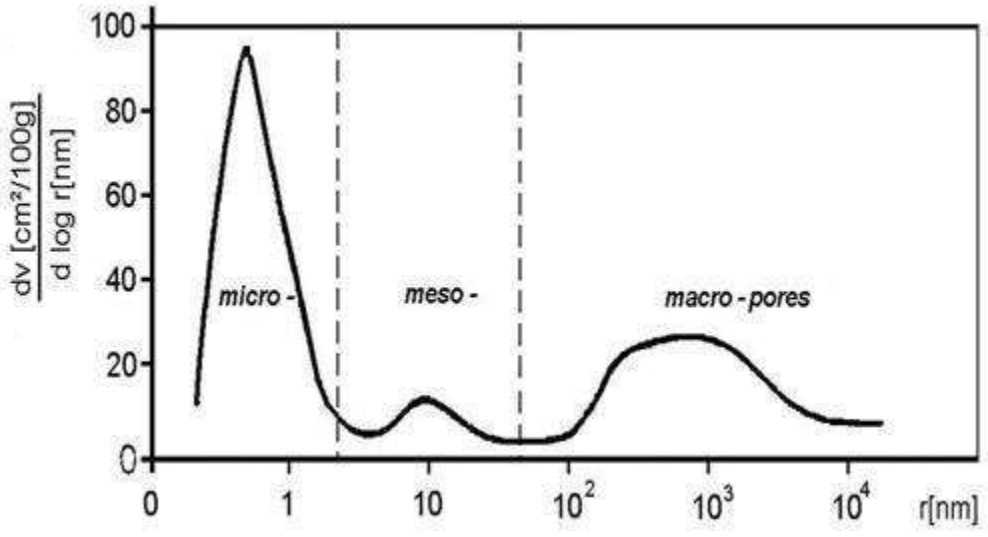


Figure II.8 : Répartition de la taille des pores [24]



Figure II.9: Clichés de microscopie électronique à balayage de la structure d'un Charbon actif [25].

Les macros pores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif, les méso pores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. La présence de macro pores crée une résistance au transfert de matière, généralement facteur limitant dans le cas des adsorbants en grain. Le volume poreux et la taille des pores sont déterminés par manométrie d'adsorption-désorptio. D'azote à 77 K (-196°C) et par prosimètre au mercure. Il est important de connaître la distribution de taille des pores, c'est-à-dire leur répartition en fonction de leur largeur, pour établir les applications possibles du matériau (figure III.6). [26]

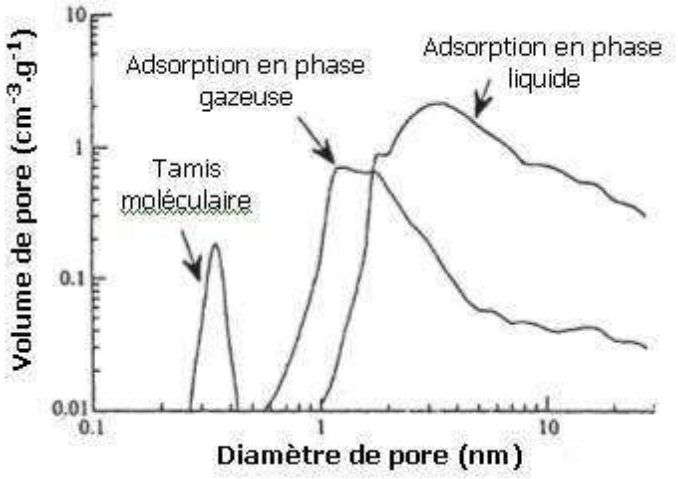


Figure II.10: Distribution de taille des pores de charbon actif en fonction des applications visées [26]

II.10.2.2. Le degré d'activation

Le degré d'activation (ou taux d'activation) est un facteur important. Il est souvent appelé « brun-off » et caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale. Le degré d'activation ou le brun-off augmente avec la durée de l'activation. Il est exprimé selon l'équation suivante:[27]

Brun-off (%) = ((masse initiale) – (masse finale)) x 100 / (masse initiale) **(II.13)**

II.10.2.3. La surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse, généralement exprimée en m2.g-1, représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche

de molécules. Pour un charbon actif, cette aire spécifique est comprise entre 500 et 1500 m2.g-1. Ce sont essentiellement les micro- et méso- pores qui créent de la surface. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante. Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, dite méthode BET, à partir des mesures effectuées par manométrie d'adsorption-désorption d'azote ou de dioxyde de carbone **[28].**

II.10.2.4. La surface externe

Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (figures III.7 et III.8). La première est la surface microporeuse Smi représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme et est reliée au volume Wo et à la largeur L par une simple relation géométrique (équation III.2) : **[29]**

$$S_{mi}\left(m^2/g\right)=\frac{2\cdot 10^3 W_o\left(cm^3.g^{-1}\right)}{L(nm)} \qquad \textbf{(II.14)}$$

La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe Se qui comprend les parois des méso pores et des macros pores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m2/g environ.

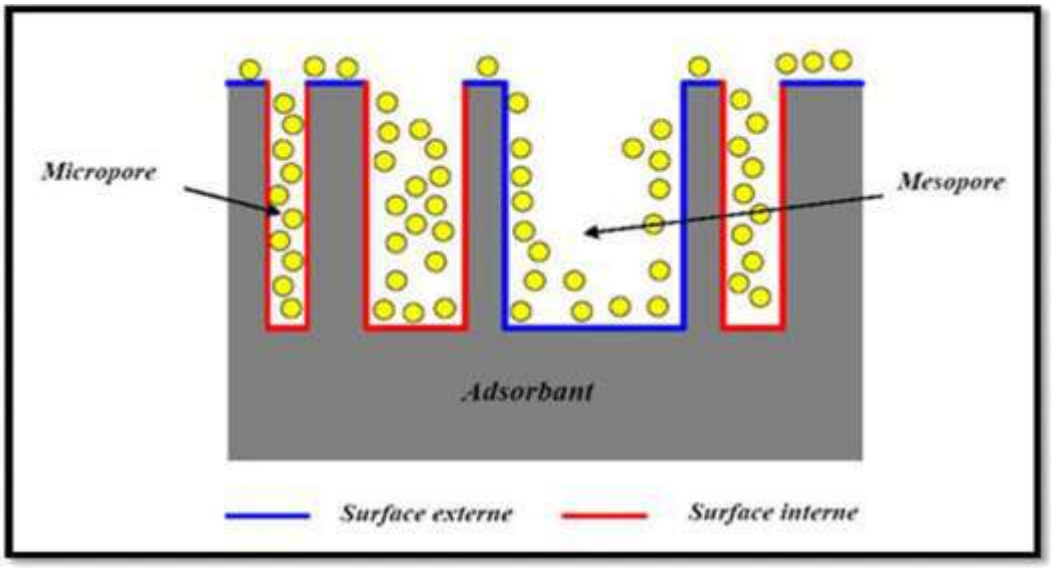


Figure II.11: Représentation schématique de la surface externe et interne d'un matériau poreux [29].

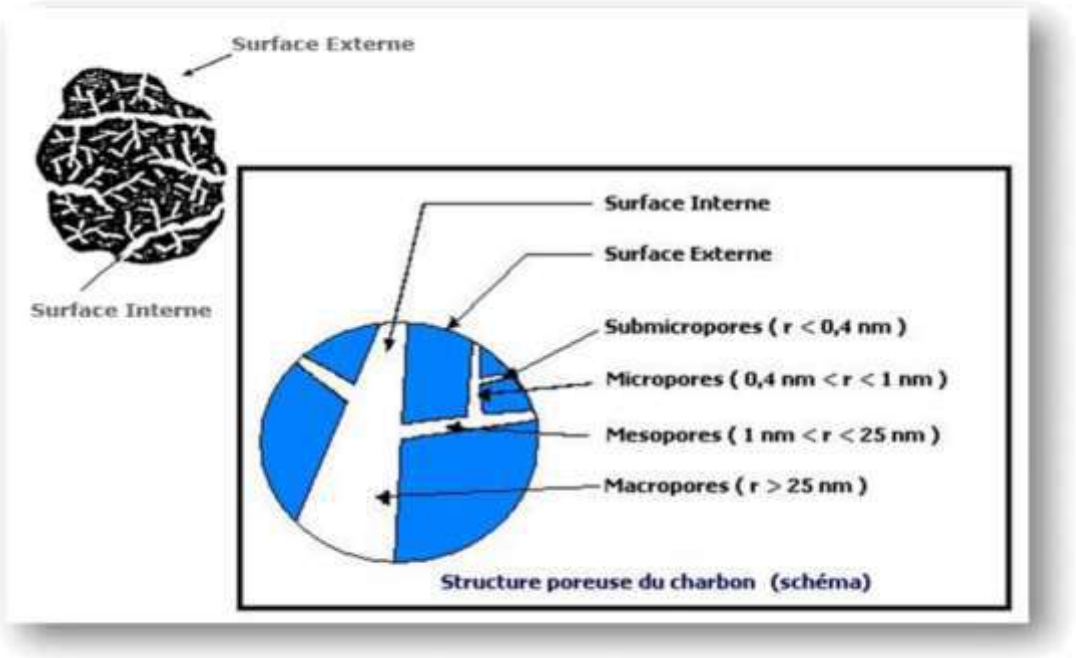


Figure II.12: Représentation de la surface externe et interne d'un matériau poreux [25].

II.10.2.5. Les caractéristiques physiques

Les caractéristiques physiques du grain de charbon actif permettent de déterminer les conditions d'utilisation du charbon actif.

II.10.2.6. La granulométrie

Conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide) et la perte de charge à travers le lit.

II.10.2.7. La dureté

La dureté du matériau exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie puisqu'il permet d'évaluer la formation de fines poussières nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les vannes et tuyaux…). Il dépend de la matière première et du niveau d'activation.

II.10.2.8. La masse volumique

Est aussi un paramètre à prendre en compte lors du remplissage des installations et de la manipulation.

II.10.2.9. Le taux de cendre

Est aussi à déterminer. Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendre est bas, meilleur est le charbon actif. Ce taux augmente généralement avec l'étape de régénération. [30]

II.10.2.10. Les fonctions de surface

Les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes et semblent même prévaloir sur les caractéristiques de sa porosité dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. La chimie de surface du charbon résulte de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore. Ces hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels (fonctions pendantes), tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des cristallites de charbon. Leur teneur dépend de l'origine du charbon et de sa méthode d'activation, et détermine l'acidité ou la basicité du matériau : leur présence a un effet non négligeable sur l'adsorption de molécules polaires. En outre, ces radicaux peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau et gêner physiquement l'adsorption de molécules non polaires. La méthode de dosage de Boehm, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie photo électronique XPS sont utilisées afin de connaître les fonctions de surface [31].

II.10.2.11. Les caractéristiques chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles. Lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption.

Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

- **Les charbons de type** L qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile
- **Les charbons de type H** au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe. [32]

II.10.3. Qualité et performances

Outre la surface spécifique, la taille des pores, la densité et le taux de cendre présentés dans les propriétés des charbons actifs, plusieurs caractéristiques sont primordiales pour la définition de la qualité d'un charbon actif et ses performances

- **Le taux d'humidité** Rend compte de l'eau physiquement liée au charbon actif. Une valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 à 5 % en masse.

- **L'indice d'iode** (En mg.g-1) permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif grâce à une solution d'iode. Cette valeur est à corréler avec la surface spécifique BET. Elle traduit l'affinité d'adsorption du matériau pour de petites molécules.
- **L'indice de bleu de méthylène** (En mg.g-1) peut aussi être mesuré pour chiffrer les mésos pores et les macro pores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules.
- **L'indice de phénol** Permet d'établir si l'adsorbant est approprié aux molécules aromatiques, causant des odeurs et du goût.
- **L'indice de CTC ou CCl_4** Représente la quantité de tétrachlorure de carbone gazeux que peut adsorber le matériau. Il est généralement exprimé en pourcentage massique. [33]

II.10.4. Utilisations

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines :

II.10.4.1. Filtration

- ✓ systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris antiatomiques.
- ✓ décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20 % du marché mondial.
- ✓ masques à gaz.
- ✓ filtres à cigarettes.
- ✓ filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine).
- ✓ filtration de polluants organiques (en particulier les traitements médicamenteux).
- ✓ système de filtration pour aquarium.

II.10.4.2. Chimie

- ✓ déchloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (bière, boissons gazeuses, etc.). Le chlore des oxydants chlorés (chlore : Cl_2 ; acide hypochloreux : HClO ; hypochlorite : ClO-) est réduit en chlorures (Cl-) par une action catalytique.
- ✓ traitement des effluents liquides.
- ✓ détachage des vins blancs, comme le Champagne produit à partir de pinot noir (raisin noir à jus blanc), les pigments de la peau du raisin, qui peuvent colorer le jus, sont absorbés par un charbon activé chimiquement et exempt de fer afin d'éviter la casse ferrique du vin.

- ✓ décoloration du sucre.
- ✓ décaféinassions du café : avec de l'eau.
- ✓ stockage de l'hydrogène (nano fibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- ✓ support pour métaux catalytiques ultra divisés (par exemple : platine ou nickel sur charbon actif).
- ✓ l'élimination des hydrocarbures dans l'eau.

II.10.4.3. Industrie

- ✓ extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- ✓ stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- ✓ balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare). [34]

II.10.4.4. Autres utilisations

- ✓ Le charbon actif a été employé dans le traitement à grande échelle des eaux usées, dont l'influence de l'industrie synthétique de colorant est un bon exemple. La fabrication synthétique de colorant implique des réactions des produits chimiques aromatiques, et les réactifs et les produits sont parfois toxiques. En plus d'un goût et d'une odeur désagréable donnée à l'eau, cette perte est également très coloré, complexe, et très difficile à dégrader. Heureusement, plusieurs composés aromatiques réfractaires sont non polaires, la propriété qui permet l'adsorption sur le charbon actif. Dans les années 1970, trois larges fabrications du charbon actif utilisés par New Jersey pour enlever des composés aromatiques et même des oligo-métaux tels que le plomb et le cadmium toxiques des eaux usées.

- ✓ Le charbon actif a également trouvé l'application large dans la boisson pharmaceutique et alcoolisée, et les industries de galvanoplastie; dans le déplacement des pesticides et gaspillage de fabrication de pesticide; pour le traitement de l'eau usagée du pétrole et le facteur textile; et pour la remédiassions des eaux souterraines polluées. Bien que le charbon actif soit manufacturé pour des usages spécifiques, il est difficile de le caractériser quantitativement. En conséquence, les épreuves de laboratoire et les expériences d'installation pilote sur un type de rebut spécifique précèdent normalement l'installation des équipements de charbon actif. [34]

II.10.4.5. Alimentation

Le nombre d'applications du charbon actif dans le secteur alimentaire est infini.

Les bons aliments doivent avoir un aspect, une odeur et un goût agréable. C'est fondamental pour la qualité des aliments comme pour leur commercialisation. C'est pourquoi le charbon actif est l'agent par excellence d'élimination des produits contaminants organiques indésirables pour

toute une gamme de matières premières ou intermédiaires et de produits finis du secteur alimentaire.

Nous présentons une sélection des principales applications pour la purification des produits alimentaires.

- **Raffinage de la canne à sucre**

Les qualités CAP et CAG sont adaptées à la décoloration des sirops de canne à sucre avant la cristallisation des sucres granulés blancs raffinés. Ils absorbent les pigments des plants de canne à sucre et les couleurs apparues en cours de traitement (par ex. mélanoïdines et caramels).

- **Produits alimentaires biochimiques**

Des qualités spéciales de CAP et CAG adsorbent notamment les autres colorants des mélasses des acides citrique et lactique ainsi que d'autres produits alimentaires biochimiques. Le CAP peut également servir à favoriser la conversion biochimique lors du processus de fermentation. Pour la purification finale des lactates et des gluconates, des produits charbon actif de haute pureté sont appliqués pour respecter des impératifs de pureté extrêmement stricts.

- **Lactose**

Des qualités de CAP spécifiques sont utilisées dans le cadre de processus par lot typiques pour la purification du lactose comestible afin d'obtenir un lactose de qualité pharmaceutique aux cristaux blancs purs. Le lactose comestible ou sucre laitier est généralement produit à partir d'un petit lait contenant environ 6,5 % de matière sèche. Il est clarifié et concentré à 55-65 % de solides totaux. Après refroidissement, la plupart se cristallisent sous forme de monohydrate de lactose. Le charbon actif sert en l'occurrence à éliminer du lactose comestible la riboflavine (vitamine B2 de couleur jaune), les protéines résiduelles et leurs produits de dégradation.

- **Aromatisants**

Les protéines végétales hydrolysées (PVH) et le glutamate de sodium sont des aromatisants très communs, notamment pour la cuisine. Les PVH sont habituellement décolorées avec charbon actif en poudres spécifiques. Pour la purification du glutamate de sodium, le CAP comme le CAG sont utilisés, selon les conditions de traitement, soit pour purifier la solution de glutamate/acide glutamique, soit pour décolorer la liqueur mère recyclée.

- **Huiles végétales et huiles de poissons**

Afin d'éliminer les polluants organiques persistants (POP) comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les dioxines et les diphényles poly chlorés, il a été démontré que des qualités de CAP spécifiques pouvaient rendre les huiles végétales et de poissons conformes aux normes de pureté réglementaires.

Les qualités de CAP sont souvent exploitées conjointement avec des terres décolorantes dans le cadre des processus de raffinage des huiles végétales. Elles servent également à la détoxification sélective des huiles de poissons crus pour la production d'aliments pour poissons.

- **Décaféinassions du café ou du thé**

La caféine extraite des grains de café ou du thé (soit par un processus d'extraction dans l'eau soit avec du CO_2 supercritique) peut être éliminée de manière sélective avec des produits CAG adaptés. Ils sont réactivés thermiquement sur un site de réactivation et recyclés dans le même processus. La caféine adsorbée peut être récupérée et purifiée par des tiers pour un usage ultérieur dans des boissons sans alcool et pour l'industrie pharmaceutique

II.10.5. Fabrication de charbon actif

La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent tout au long des processus de fabrication. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière laissant des interstices entre eux. Ainsi, le matériau ne possède qu'une porosité rudimentaire dite primaire (pores trop petits ou en nombre restreint) et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement complémentaire. En conséquence, le pouvoir adsorbant du charbon est créé ou augmenté en éliminant par un procédé d'activation les goudrons et autres matières carbonées désorganisées issues de la décomposition du composé organique qui obstruent les pores.

La structure interne du composé activé est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » poly aromatiques appelés Unités Structurales de Base (USB). Comme l'ordre dans lequel les feuillets sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite, on parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone. L'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau. La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes (figure III.9). La matière première une fois lavée et séchée elle est envoyée vers section broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie; fraction en poudre et fraction en granulés; ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant[22]. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif:

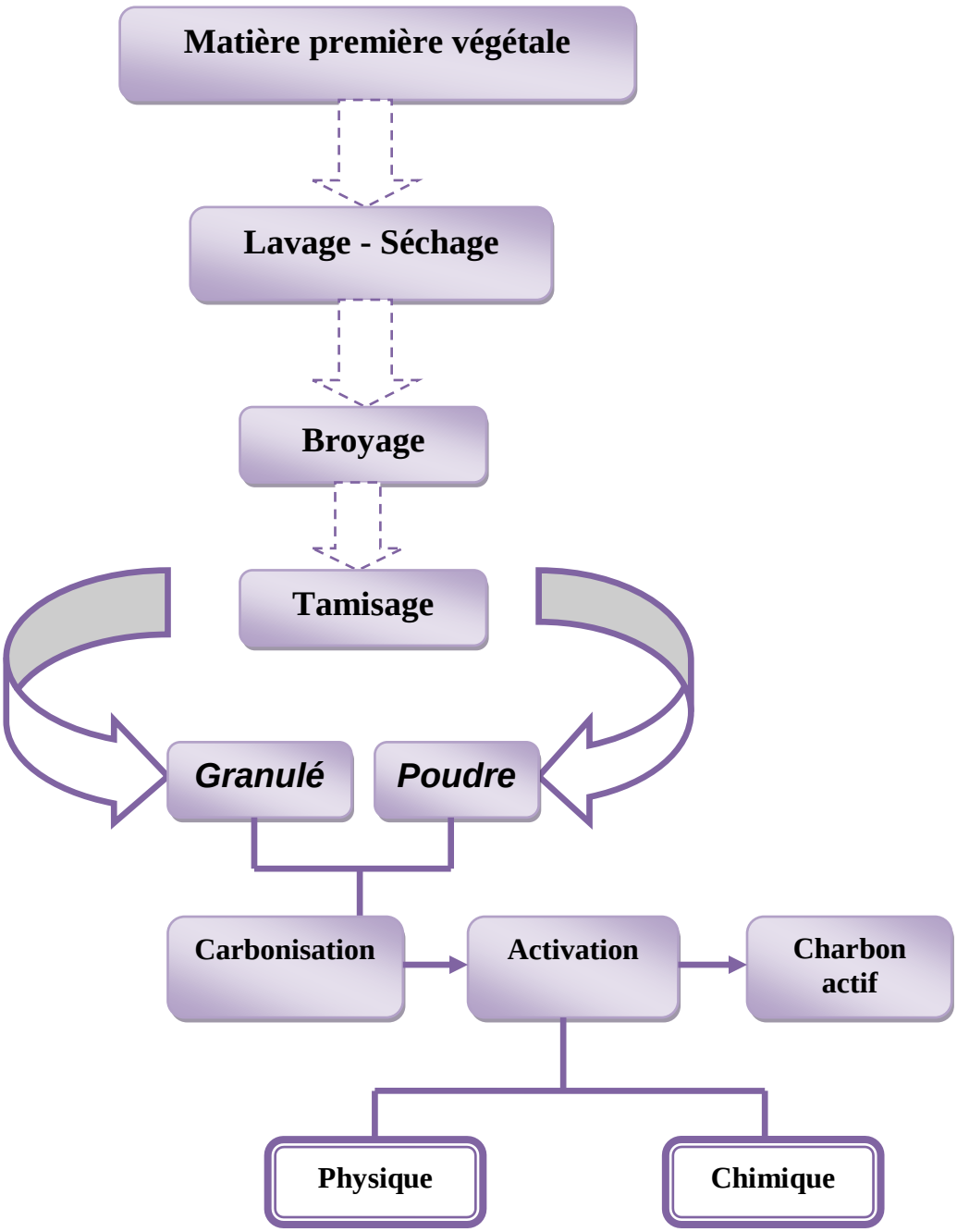


Figure II.13: Les étapes de fabrication du charbon actif

Etape de calcination ou carbonisation (ou pyrolyse), cette étape est nécessaire pour transformer la matière première en charbon carbonisé qui est la première étape pour faire du charbon actif. Le charbon issu de matières premières carbonées est très caractéristique : c'est une matière qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par de la matière organique. Pour être transformée en charbon activé, cette matière carbonée doit être débarrassée de tous ces produits organiques. Pour cela, on chauffe à haute température (300°C) dans un four rotatif ou vertical [35].

**** Etape d'activation*** consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et ce selon deux procédés distincts :

- **l'activation physique**: le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8 heures. L'activation physique consiste en une oxydation du carbonisât obtenu à haute température (750-1000°C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption, le carbone est consommé par les réactions :

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

$$2\,CO + O_2 \rightarrow 2\,CO_2$$

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$$

La réaction progresse plus facilement suivant les directions où le carbone est moins dense : elle crée ainsi des tunnels, développant la microporosité. Ce procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui peut conduire à une inhomogénéité de la porosité. Le contrôle de la température est un paramètre important : en dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante. Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur du carbonisât reste inactivé. De plus, la maîtrise du procédé doit être complète pour créer une taille des pores bien définie, uniforme et adaptée aux applications visées. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine. [35]

- **l'activation chimique:** la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence de catalyseurs d'oxydation : acide phosphorique, acide

sulfurique, sulfure de potassium, chlorure de zinc (interdit pour les applications agroalimentaires), sels de cuivre, potasse..... Ces agents chimiques favorisent la déshydratation. Le matériau brut est imprégné de ces agents mis sous forme de pâte puis ce mélange est chauffé. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une méso porosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation chimique présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules. Le diamètre des pores dépend également des pores existant dans la matière première utilisée. Les coques de noix de coco et les bois très denses donnent des microspores (< 2 nm), les bois moyens à blanc donnent des méso pores (entre 2 et 50 nm) ou des macrospores (> 50 nm) [35].

II.11. Exemple de préparation de charbon actif à partir d'un matériau organique: peau de grenade :

II.11.1.Définition de grenade



***Figure II.14** : Grenade [36]*

La grenade est un fruit qui a un grand pouvoir antioxydant. Elle est riche en vitamines et possède de nombreuses vertus médicinales. On utilise plusieurs parties de ce fruit pour différentes maladies. La grenade est surtout connue pour réduire le risque de crise cardiaque. Elle améliore aussi le flux sanguin dans le cœur et maintient les artères libres de dépôts graisseux.

Plusieurs études ont montré que la grenade est l'un des fruits qui a le plus de bienfaits ! Elle contient énormément de vitamine C, sans compter la vitamine B5 (acide pantothénique), les phénols naturels, le potassium, la vitamine A, la vitamine E et l'acide folique. En plus, la grenade a des taux élevés d'antioxydants. Ces derniers combattent les radicaux libres et empêchent le vieillissement cellulaire.[37]

On utilise vraiment tout dans la grenade : les graines, les fleurs, la peau, etc. D'ailleurs, dans de nombreux cas, il est recommandé d'utiliser son jus qui nous permet d'obtenir des bienfaits très facilement. [38]



Figure II.15 : *les biens faits de grenade [36]*

II.11.2 Propriétés de grenade :

- ✓ Elle réduit le développement de la cataracte.
- ✓ Elle améliore le diabète.
- ✓ Elle a des propriétés anti-inflammatoires.
- ✓ Elle renforce les os et les muscles.
- ✓ Elle apaise le stress.
- ✓ Elle aide à réduire le cholestérol LDL, le « mauvais ».
- ✓ Elle réduit légèrement la pression artérielle.
- ✓ Elle aide à prévenir divers cancers, notamment celui de la prostate.
- ✓ Elle empêche l'accumulation de graisses dans l'abdomen.
- ✓ Elle aide à prévenir la détérioration du cartilage.
- ✓ Sa propriété astringente permet d'éviter la diarrhée, surtout si nous utilisons l'infusion à base de peau de grenade et l'écorce de son arbre. Par contre, les personnes souffrant de constipation ne doivent pas abuser du jus de grenade.
- ✓ Elle élimine les parasites intestinaux.
- ✓ Elle réduit la plaque dentaire et a des effets antibactériens. En Inde, les parties blanches amères de la grenade sont utilisées comme ingrédients dans les dentifrices naturels !

- ✓ Elle protège la peau contre les rayons ultraviolets (application topique). [39]

Dans notre cas on à utilisé les peaux de grenade pour préparé un charbon actif à partir d'une matière naturel. Nous verrons dans les étapes suivantes chapitre.

II.12. Conclusion:

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différentes isothermes d'adsorption et exposé les différents paramètres qui peuvent influencer le procédé d'adsorption. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répondus, on trouve les charbons actifs, les bentonites et les alumines activées.

Nous avons aussi décrit brièvement : les types, les caractéristiques, les avantages et les inconvénients du charbon actif, ainsi que l'adsorption par charbon actif.

Aussi nous avons décrit le fruit « grenade » qu'on a utilisée dans notre travail pour l'adsorption des métaux lourds.

Chapitre III : matériels et méthode

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous avons présenté les matériels et les produits utilisée et présenter les caractérisations de charbon actif et nous avons présenté les méthodes de calcul utilisé

III.1. Matériels

III.1.1. Solutions et produits utilises :

- Charbon actif (matériau naturel)
- $Feso_4$ et $Cdso_4$
- Hno_3 (20%)
- Na_2co_3 (0.1M)

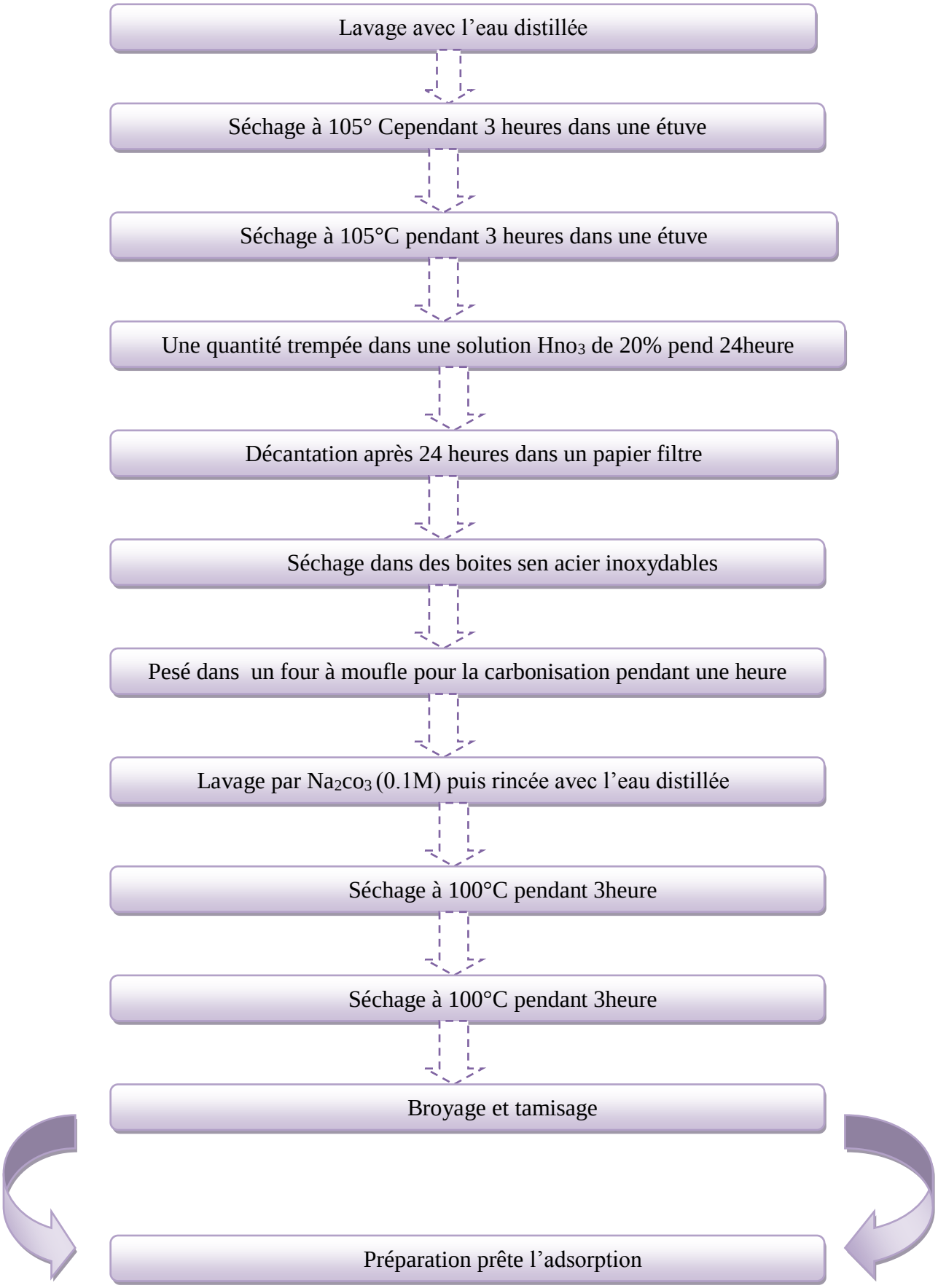
III.1.2. Appareillage :

- Etuve (MEMMERT) 105c°
- Agitateur (HEIDOLPH de type MR 3001K (100_1400 tr/min)
- Thermomètre Chautemps °C
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (UV-mini 1240 SHIMADZU)
- FTIR Spectrophotomètre infrarouge (SHIMADZU)
- Balance de précision (METTLER)
- pH mètre (HANNA instruments HI8519N)
- conductimètre (HANNA instruments)
- four à moufle

III.2. Méthodes

III.2.2. Préparation d'adsorbant

III.2.2.1. Purification de charbon actif


Lavage avec l'eau distillée
Séchage à 105° Cependant 3 heures dans une étuve
Séchage à 105°C pendant 3 heures dans une étuve
Une quantité trempée dans une solution Hno_3 de 20% pend 24heure
Décantation après 24 heures dans un papier filtre
Séchage dans des boites sen acier inoxydables
Pesé dans un four à moufle pour la carbonisation pendant une heure
Lavage par Na_2co_3 (0.1M) puis rincée avec l'eau distillée
Séchage à 100°C pendant 3heure
Séchage à 100°C pendant 3heure
Broyage et tamisage
Préparation prête l'adsorption

III.2.2.2. Caractérisation du Charbon actif

- ✓ **Humidité**

Peser 10 ± 0.01g de la terre décolorante puis sécher à l'étuve jusqu'à poids constant pendant 2heures à une température de 105°C.

Peser l'échantillon séché.

Teneur en eau exprimée en pourcentage massique est donnée par la formule suivante :

$$\boldsymbol{H(\%) = \frac{(M_0 - M_1)}{M_0} . 1} \qquad \textbf{III.1}$$

Avec

H (%) : l'humidité,

M_0 : masse de charbon actif avant séchage (g),

M_1 : masse de charbon actif après séchage (g).

- ✓ **Masse volumique apparente**

La détermination de la masse volumique apparente consiste à introduire une masse M_0 du des charbons actif, broyé et séché, dans une éprouvette de volume V_0 égal à 10 ml. La masse volumique apparente est calculée par la relation suivante :

$$\rho_{app} = \frac{M_0}{V_0} \qquad \textbf{III.2}$$

Avec ρ_{app} : masse volumique apparente ($g/cm^{3)}$,

M_0 : la masse du biosorbant (g),

V_0 : volume du charbon actif (cm^3).

- ✓ **Masse volumique réelle**

La masse volumique réelle a été déterminée en introduisant une masse M_0 du charbon actif broyé et séché. Le vide existant entre les particules a été comblé par un liquide, l'éthanol de masse volumique 0,8172 g/cm3 à la température d'expérience qui est égale à 25°C. La masse volumique est déterminée par la formule ci-dessous :

$$\boldsymbol{\rho_r = \frac{M_0}{V_0 - V_T} = \frac{M_0}{(v_0 - \frac{M_E}{\rho_E})}} \qquad \textbf{III.3}$$

Avec

ρ_E : masse volumique de l'éthanol ρ_E =0,8172 g/cm^3

ρ_r : masse volumique réelle (g/cm^3)

M_0 : masse de biomasse qui occupe le volume V_0 de la burette (g),

M_E : masse de l'éthanol rajouté pour remplir la burette (g).

- ✓ **Surface spécifique par unité de volume de la solution**

La surface spécifique d'une particule est le rapport entre la surface de cette particule et son volume. Cependant, ces particules sont supposées sphériques. La valeur de la surface peut s'évaluer d'après la relation suivante :

$$S = \frac{6C_{Ch}}{d_p . \rho_{app}} \qquad \textbf{III.4}$$

Avec

S : surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution (m²/m^3),

C_{ch} : concentration de charbon actif $C_{ch} = 1{,}5.10^{+3}$ g.m^{-3}

d_p : diamètre moyen du grain de charbon actif $d_p = 2.\ 10^{-6}$ m,

ρ_{app} : masse volumique apparente de la bentonite (g.cm^{-3}).

- ✓ **Surface spécifique par unité de masse des particules**

La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit. Elle est calculée à partir de l'expression suivante:

$$A = \frac{6}{\rho_{app} . d_p} \qquad \textbf{III.5}$$

Avec

d_p : diamètre moyen du grain du biosorbant d_p (m),

ρ_{app} : masse volumique apparente du biosorbant (g/cm^{+3}),

A : surface spécifique de la biomasse ($m^2.g^{-1}$)

- ✓ **pH (10% suspension)**

On mélange 10g de charbon actif avec 100ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure le pH de la solution grâce à un pH-mètre

- ✓ **Conductivité**

On mélange 10g de charbon actif avec 100ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure la conductivité de la solution grâce à un conductimètre.

III.2.3. Méthodes de calculs :

III.2.3.1. Courbe d'étalonnage

Afin d'obtenir la courbe d'étalonnage de fer et de cadmium on à effectuer les préparations suivante :

- **Le fer et le cadmium :**

Lecture de l'absorbance de chaque concentration à l'aide de l'UV-VISIBLE

III.2.4. Spectrophotométrie :

III.2.4.1. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible

La Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une méthode d'analyse largement exploitée en analyse quantitative, depuis fort longtemps.



Figure III.1 : *le spectroscopique visible*

III.2.4.2. Le domaine spectral UV-VIS

Ce domaine spectral est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées :

- proche UV (185-400 nm).
- VISIBLE (400-700 nm).
- très proche infrarouge (700 -1100 nm).

La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm.

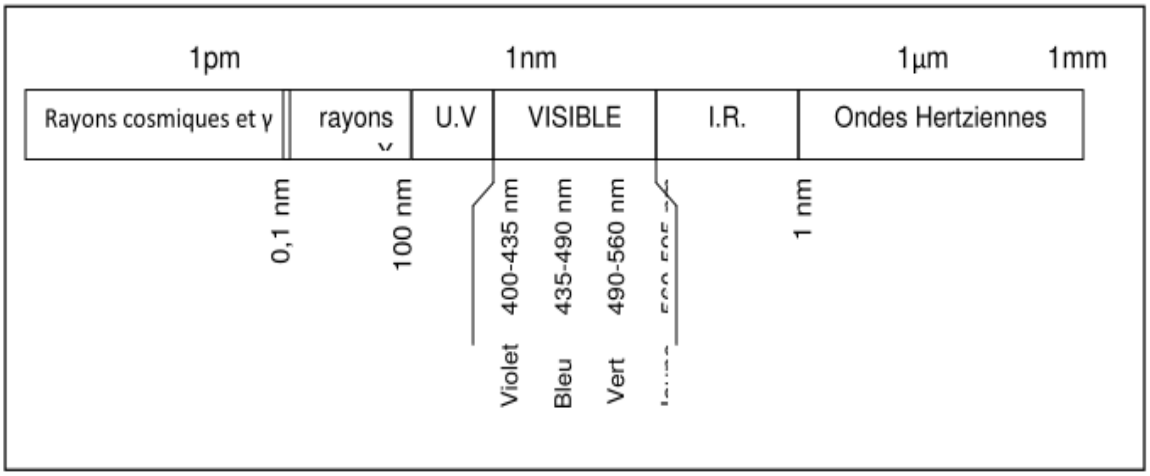


Figure III.2: *le domaine spectral UV-VISIBLE*

III.2.4.3. Analyse quantitative (Loi de l'absorption moléculaire (loi de Béer-Lambert))

Les mesures de l'UV/visible reposent sur la loi de Béer et Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

Loi de Béer- Lambert : $A = \varepsilon . l . c$

A : désigne l'absorbance (paramètre optique sans dimension).

ε: Coefficient d'absorption moléculaire (l. mol -1 .cm -1).

L : l'épaisseur de la solution traversé ou trajet optique (cm).

C : la concentration molaire de l'échantillon dans la solution (mol/l).

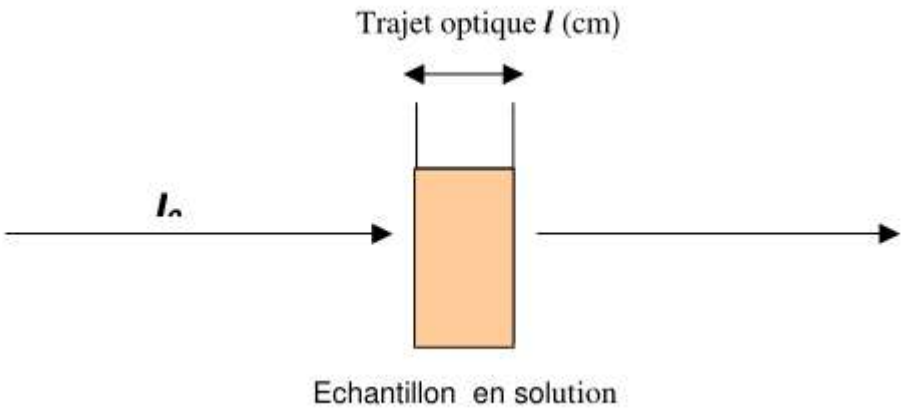


Figure III.3: *le trajet optique*

III.2. 5. Calcul des quantités adsorbées :

La concentration résiduelle du colorant a été mesurée par la spectrophotométrie UV-VIS. La quantité du colorant adsorbé (q_e) est donnée par la relation suivante :

$$q_e = (C_o - C_e) / CB \qquad \textbf{III.6}$$

q_e : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant.

C_o : Concentration initiale charbon actif (mg/l).

C_e: Concentration en charbon actif à l'équilibre (mg/l).

C_B: Concentration d'adsorbant par unité de volume de solution (g/l).

- Taux de décoloration R(%)

$$R\,(\%) = 100 * (C_o - C_e) / C_o \qquad \textbf{III.7}$$



Figure III.4 : *Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTF) La spectroscopie IR*

Est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux.

C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales. Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibration moléculaire. Les modes vibrationnels sont de deux types

- L'élongation : avec variation de la distance interatomique.
- La déformation angulaire : avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement électromagnétique.

Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance. Le spectre infrarouge est donc porteur d'information sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau, il permet d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou greffées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental.

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisée sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) piloté par un microordinateur, les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 500 cm-1.

Chapitre V : Résultats et discussions

IV-1-Introduction

Dans cette partie en utilise le charbon actif comme un matériau naturelle pour adsorbé les métaux lourds comme le Fe et Cd. expérimental est relative à la détermination des valeurs optimale de tous les paramètres ayants une influence sur notre travail afin d'élaborer un matériau adsorbant qu'on pourra l'utiliser pour adsorber et éliminer les ions de Cd et Fe présent dans la solution.

IV-2-caractérisation de charbon actif

IV-2-1-caractérisation par infrarouge(IR) :

L'analyse spectroscopiques par infra rouge à transformée de fourrier FTIR nous a permis de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques qui nous permettons de connaitre les fonctions chimiques présentes dans le l'échantillon analysé.

Avec un spectromètre infra rouge à transformée de fourrier FTIR de type Shimizu, model M850, équipé d'une station d'acquisition et d'analyse spectrale, nous avons effectué une analyse spectroscopique pour un échantillon de charbon actif (adsorbant) après et avant l'expérience.

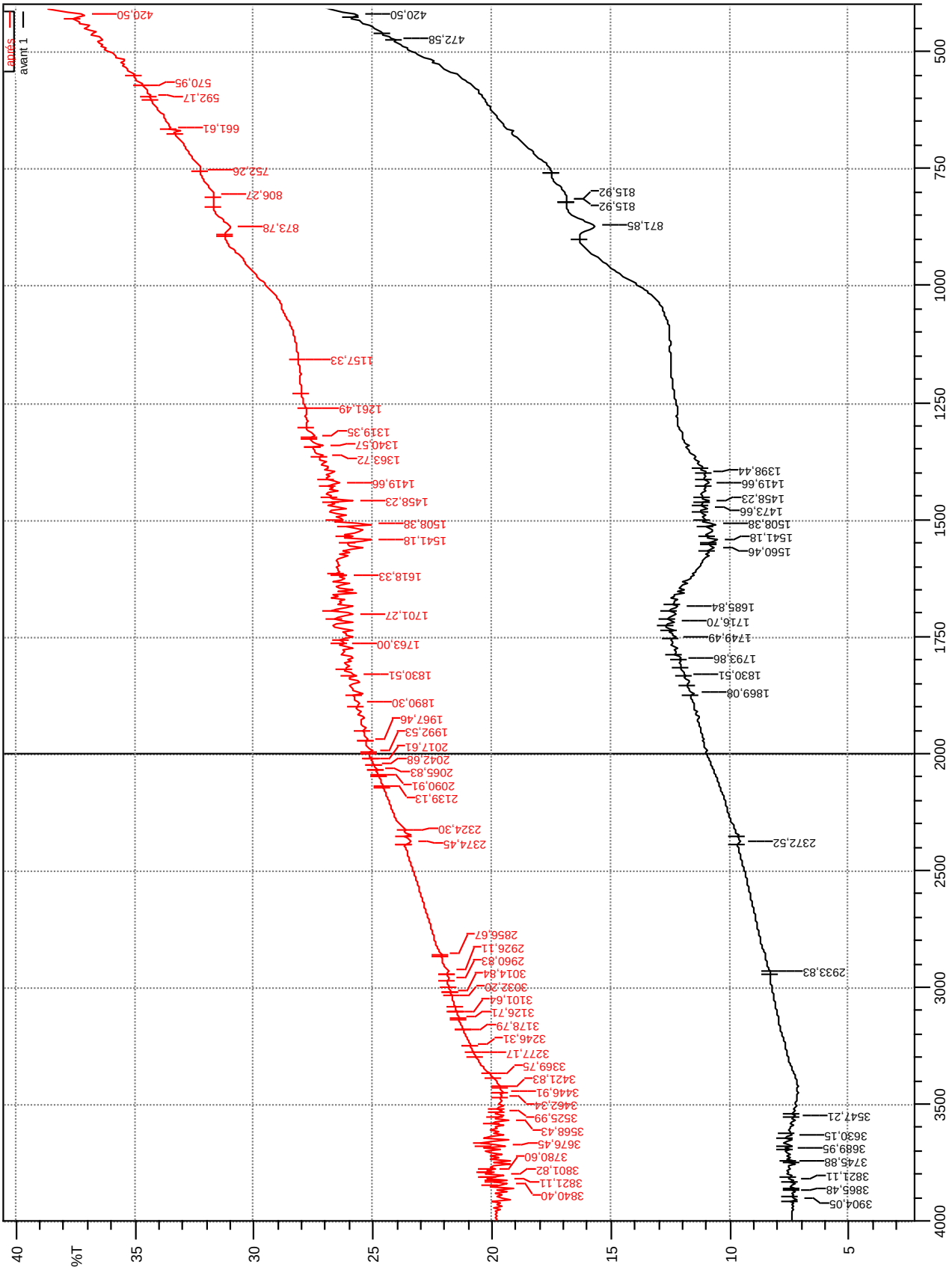


Figure IV.1 : Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur le charbon actif avant et après l'adsorption de fer et cadmium

Les spectres d'absorption IR du matériau utilisé (figure V.1) qui représentent successivement le charbon actif avant l'adsorption et après l'adsorption avec le fer et le cadmium. Montrent des bandes qui seraient attribuées aux groupements d'ions signalés dans la littérature, les bandes d'absorption sont mentionnées dans le tableau (V.1) suivants :

Tableau IV.1. Bandes d'absorption IR de charbon actif avant et après l'adsorption de fer et cadmium

Liaison	Avant l'abs	liaison	Après l'abs
1560.56	C-No_2 (aromatique)	1654.98	C=C (alcènes)
1541.18	C-No_2 (aromatique)	1610.61	C=C (alcènes)
1734.33	C=O (ester aliphatique)	1560.46	C-No_2 (aliphatique)
1747.57	C=O (ester aliphatique)	1506.46	C=C (aromatique)
1680.91	C=O (Cétone aliphatique)	1438.94	O-H (acide carboxylique)
/	/	1543.10	C-No_2 (aromatique)
/	/	1226.77	C-O (acide)
/	/	1018.45	C-OH (alcools primaire)

V.2.2. Caractérisation physico-chimique de charbon actif :

Cette étude a été réalisée sur un charbon provenant de fruit de peau de grenade dont les Caractéristiques physico-chimiques de ce charbon sont présentées dans le tableau V.2.

Tableau IV.2 : Caractéristiques physico-chimiques de charbon actif

Paramètre	**Résultat**	**Unité**
Humidité	6.047	**%**
Masse volumique apparente	0.35508	g/m^3
Masse volumique réelle	0.577	g/cm^3
Surface spécifique par unité de volume de la solution	40.23	m^2/m^3
Surface spécifique par unité de masse des particules	8.08	m^2/m^3
Conductivité	$0.6*10^{-6}$	Ms
PH	8.08	/

IV.3. Résultats et interprétations

IV.3.1. Courbe d'étalonnage :

Comme mentionné dans la partie méthodologie, l'analyse des solutions trouvées de Fe et cd a été réalisée par spectrophotométrie dans le visible, dans ce tableau.

Tableau IV.3: *la longueur d'onde maximale de Fe et Cd*

Adsorbat	Fe	Cd
λ max (nm)	253	236

Nous avons établi une courbe d'étalonnage qui nous a permis de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée. Dans ce but, nous avons mesuré les absorbances des échantillons de solutions de deux colorants à différentes concentrations, les courbes d'étalonnages voir annexe page (a)

IV.3.2. Etude paramétrique de l'adsorption de fer et de cadmium sur le charbon actif :

IV.3.2.1. Cinétique d'adsorption

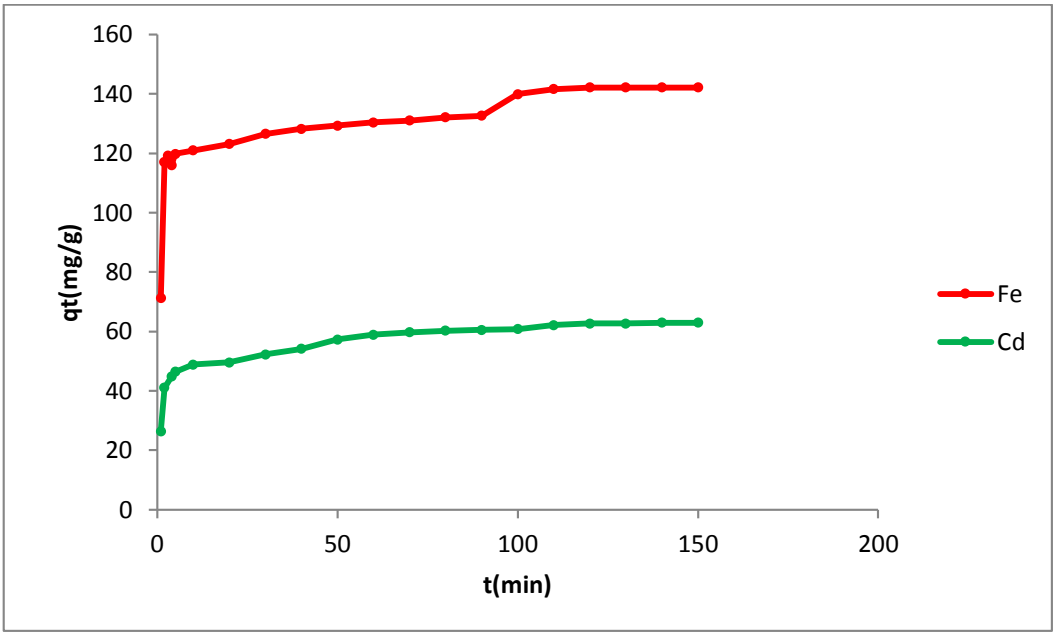
Afin d'étudier la cinétique d'adsorption des métaux lourds sur le charbon actif, les expériences ont été menées dans les conditions opératoires suivantes :

- **Pour le fer**

- Concentration initiale C_{0Fe}=100 mg/l,
- Volume de la solution (eau distillé) V= 50 ml,
- Vitesse d'agitation w= 250 tours/min,
- Concentration d'adsorbant C_a =1.5 g/l

- **Pour le cadmium**

- Concentration initiale C_{0Cd}=150 mg/l,
- Volume de la solution (eau distillé) V= 50 ml,
- Vitesse d'agitation w= 250 tours/min,
- Concentration d'adsorbant C_a =1.5 g/l.



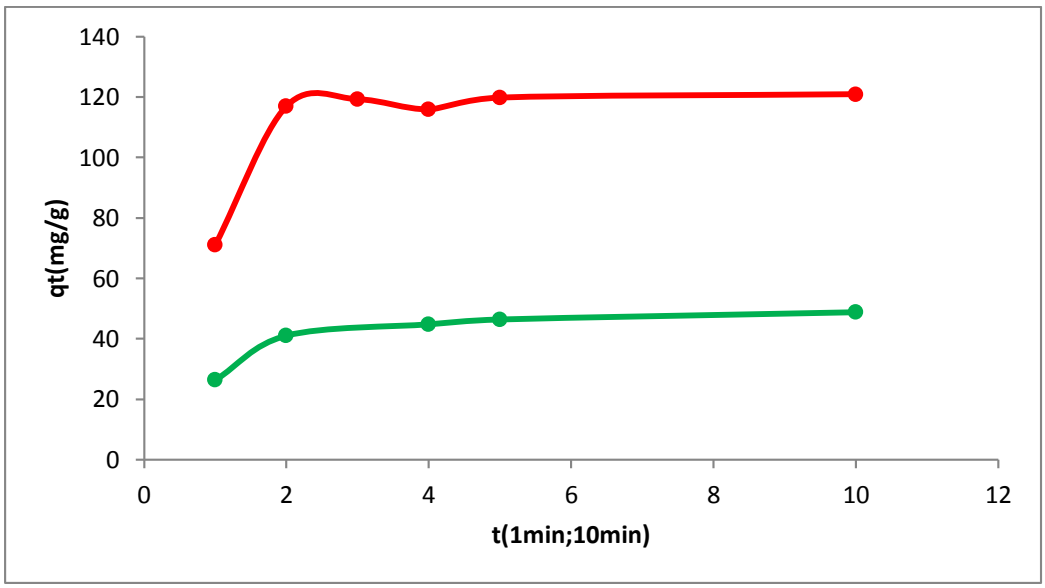


Figure V.2: Cinétique d'adsorption de fer et de cadmium, C_{0Fe} = 100mg/l, $C_{0\ cd}$ =150mg/l ; C_a = 1.5g/l; T=25°C.

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences ont montré que :

De la mise en contact d'une suspension d'adsorbant avec un adsorbat, résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente.

- **Pour le fer** :

La réaction d'adsorption se fait en trois parties :

- 0<10min : nous remarquons une augmentation très rapide de la quantité adsorbée

- 10<t<100min : la cinétique devient très lente
- t>120min : la saturation des pores par ce la vitesse est constante

➢ **pour le cadmium**

La réaction d'adsorption se fait en trois parties :

- t<25 min : nous remarquons une augmentation très rapide de la quantité adsorbé ; ce qui peut être expliqué par la disponibilité des pores
- 25<t <120 min : durant cette intervalle, le phénomène de rétention n'est plus significatif. La cinétique devient très lente et n'évolue presque plus au cours du temps
- t > 120 min : dans cet intervalle on à la vitesse est constante car elle la saturation des pores

L'extension de ce temps jusqu'à (120 minutes) ne conduit pas à une amélioration significative du pourcentage d'élimination de ce composé qui met en évidence une probable saturation des pores. Ce temps de contact sera pris comme temps d'équilibre pour les autres expériences d'adsorption. Ainsi, on peut conclure que il y'a une compétition pour le fer et le cadmium vis-à-vis de charbon actif.

IV.3.2.2. Modélisation de la Cinétique d'adsorption

Les résultats ont été analysés en utilisant les modèles du pseudo-premier et pseudo second ordre.

Détermination des constantes de vitesse d'adsorption

Les constantes de vitesse d'adsorption des métaux lourds pour le pseudo premier, et second ordre sont déterminées graphiquement à partir des équations suivantes :

Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen.

Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représenté sur la figure (IV.3)

➢ **Pour le fer et le cadmium**

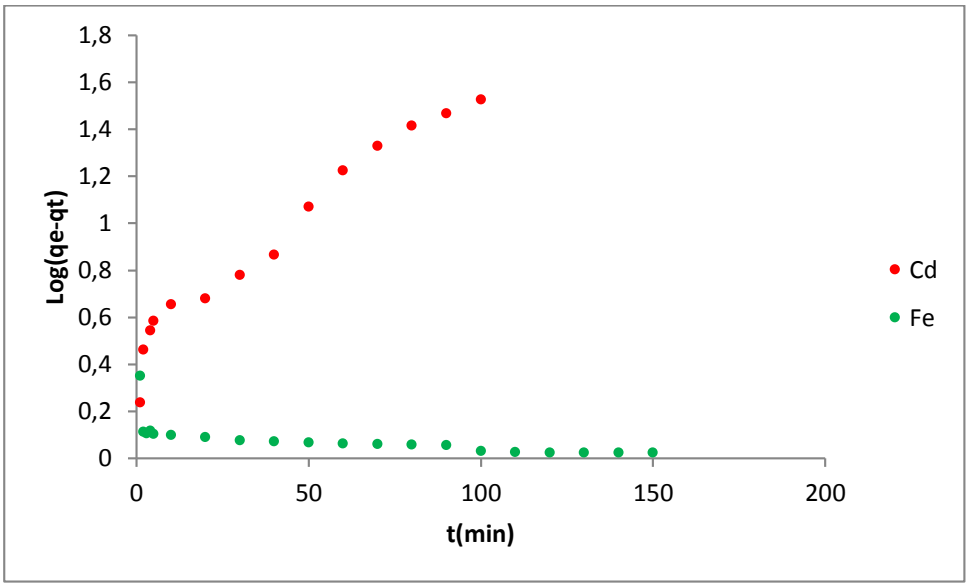


Figure IV.3 : Application du modèle du pseudo premier ordre pour le fer et le cadmium sur Le charbon actif

D'après les figures (IV.3) il est clair que l'équation de Lagergren n'est pas applicable pour la adsorption de fer et appliqué pour de le cadmium sur le charbon actif

Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible :

La quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo-second ordre k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/qt en fonction de t. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (V.4).

➢ **Pour le fer et le cadmium**

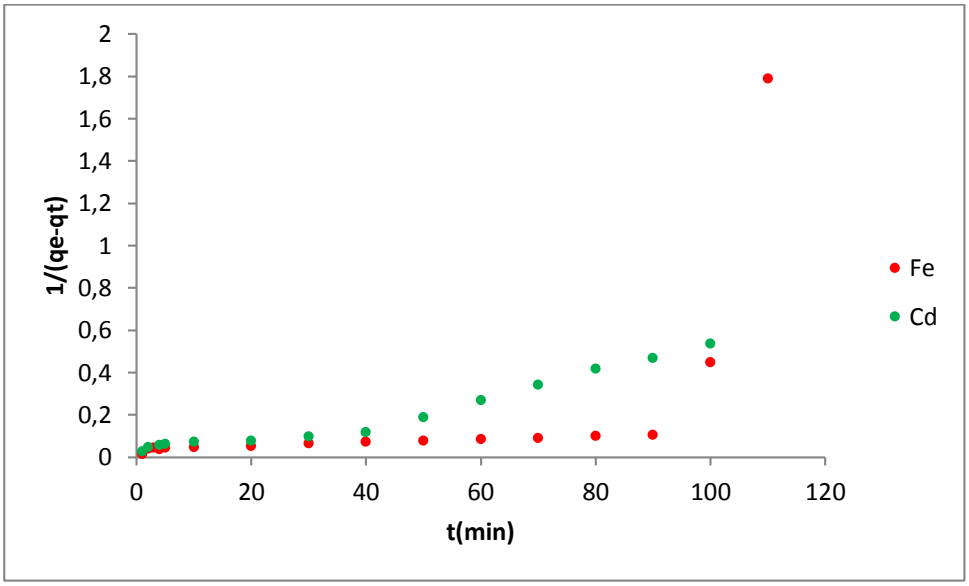


Figure V.4: Application du modèle du pseudo second ordre pour le fer et le cadmium sur Le charbon actif.

La figure (IV.4) montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo –second ordre.

Ces résultats montrent une variation linéaire de t/qt en fonction de t. Cette évolution est représentative d'une cinétique de pseudo-second ordre.

Tableau IV.4: Résultats d'application des modèles d'adsorption du pseudo premier ordre et deuxième ordre pour les deux métaux.

	1er Ordre		2eme Ordre	
	K_1	R^2	K_2	R^2
Cd	0 .0423	0.935	3.53*10^-6	1
Fe	0.0670	0.27	2.2371*10^-4	0.888

A partir de ces résultats on constate que, dans le cas de la cinétique du premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Par contre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du second ordre. Ce modèle s'applique bien

dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de détermination R_2 qui sont très proches de l'unité. Les vitesses d'adsorption restent comparables pour les deux colorants étudiés.

IV.3.2.3. Influence de la concentration de l'adsorbant

Les différentes concentrations des adsorbants utilisées a pour objet d'étudier l'effet de ce paramètre sur le processus d'adsorption de fer et de cadmium sur le charbon actif, pour cela une série d'expérience a été réalisée à différentes concentrations :

- Concentration d'adsorbant (g/l) C_a= (0,5 ; 0.75 ; 1 ; 1,5; 2 ; 2.5 ; 3)
- Concentration initiale en des métaux lourds C_{0Fe}=150 mg/l pour le fer, C_{0Cd}=100 mg/l pour le cadmium,
- Volume de la solution (eau distillé) V= 50 ml,

La suspension est mise sous agitation à une vitesse d'agitation constante pendant 120 min et avec une température constante (25° C).

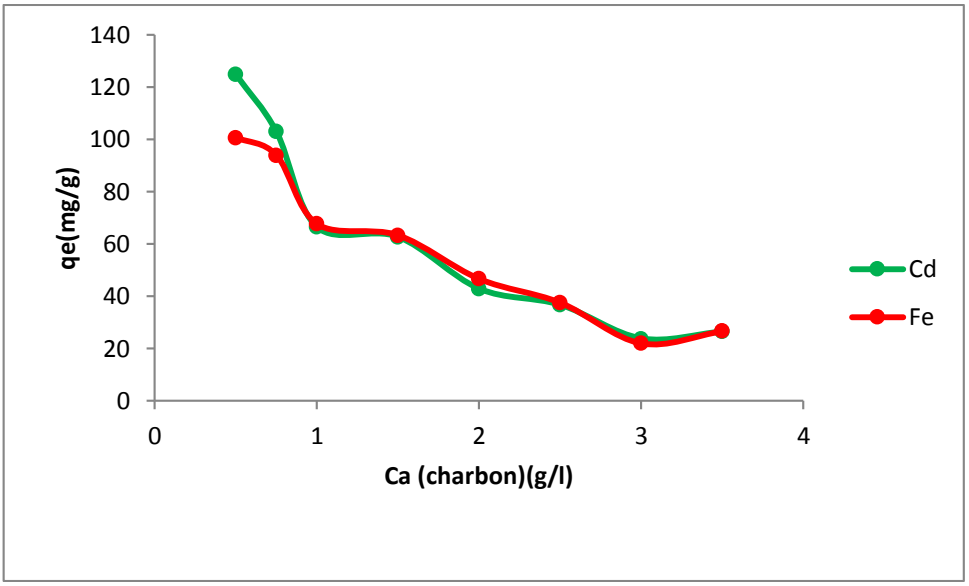


Figure IV.5: Quantité de charbon actif adsorbée de fer et de cadmium en fonction de la concentration de charbon actif.

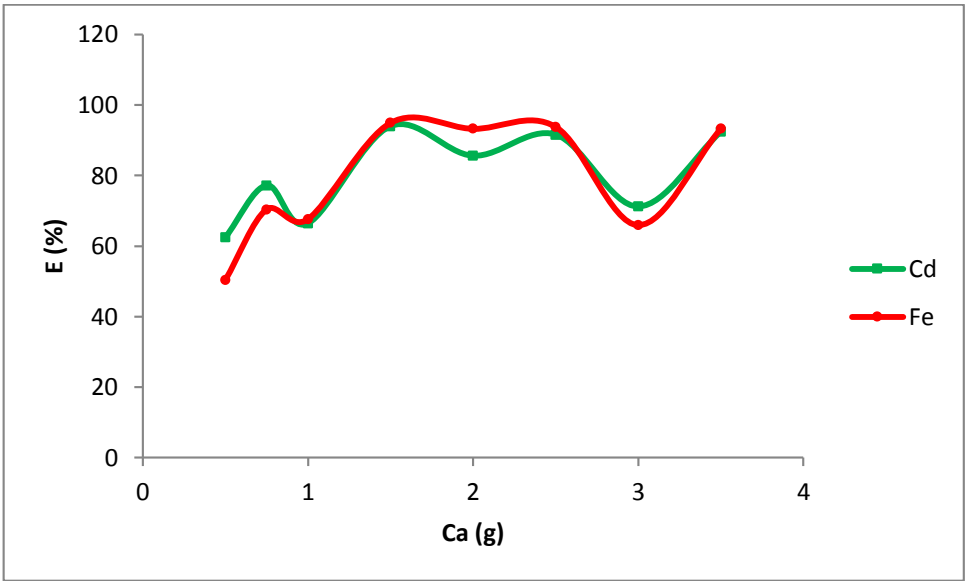


Figure IV.6 : Evolution du taux d'élimination en fonction de la concentration d'adsorbant pour le fer et le cadmium.

La figure (IV.5,IV.6) montre que Il y a un effet important de la concentration de l'adsorbant sur la quantité adsorbée des métaux lourds, il apparait à travers les résultats, que pour la même concentration de 150 mg/l de fer et 100mg/l de cadmium pendant un temps de contact de 120 min, une augmentation de la masse de charbon entraine une diminution de la quantité adsorbée exprimée en mg par gramme d'adsorbant de chaque métal.

Le taux d'élimination précise brièvement la concentration optimale des deux métaux le fer et le cadmium qui est égale à 1.5g/l

IV.3.2.4. Influence de la concentration initiale en métaux

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer la relation entre la concentration initiale de la solution mère et la quantité adsorbée de fer et de cadmium.

Les expériences ont été menées dans les conditions opératoires suivantes :

- **Pour le fer** :

- Concentration initiale en métaux lourds C_{0Fe}= (25, 50, 100, 150, 200, 250 mg/l),
- Volume de la solution (eau distillé) V= 50 ml,
- Vitesse d'agitation V = 250 tours/min,

- Concentration d'adsorbant C_a =100 mg/l.

➢ **Pour le cadmium** :

- Concentration initiale C_{0Cd} = (25, 50, 100, 150, 200, 250) mg/l,
- Volume de la solution (eau distillé) V= 50 ml,
- Vitesse d'agitation V = 250 tours/min,
- Concentration d'adsorbant C_a =150 mg/l.

➢ **Pour le fer fixé et le cadmium varie :**

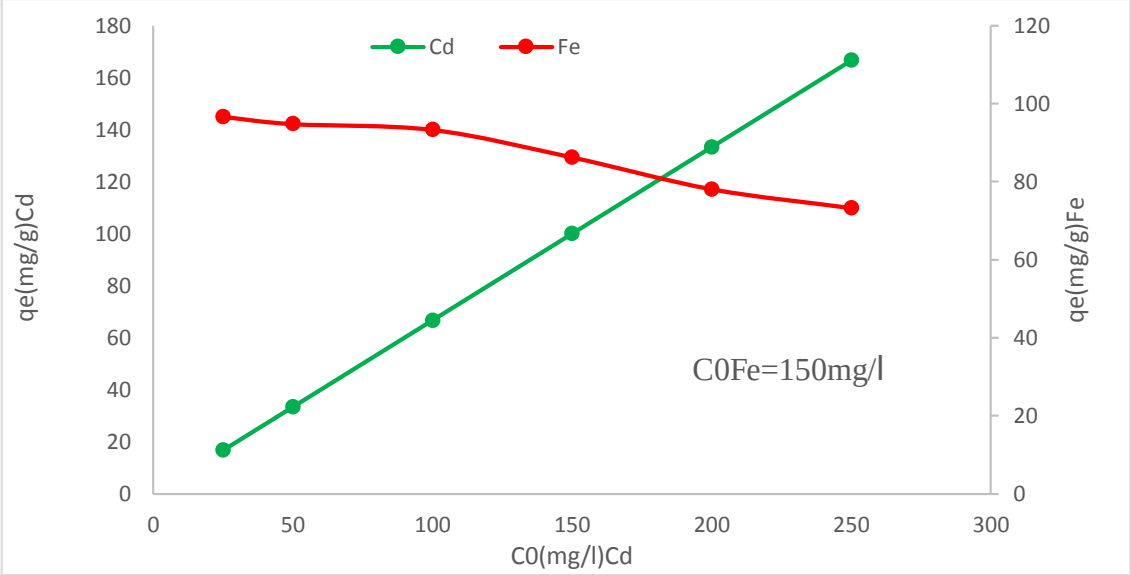


Figure IV.7: Effet du $[Cd]_0$ sur l'adsorption de deux métaux Fe et Cd, $[Fe]_0$=150mg/l

Il y a un effet important de la concentration de l'adsorbant sur la quantité adsorbée des métaux lourds, il apparait à travers les résultats, que pour la même concentration de 150 mg/l de fer et 100mg/l de cadmium pendant un temps de contact de 120 min, une augmentation de la masse de charbon entraine une diminution de la quantité adsorbée de fer exprimée en mg par gramme d'adsorbant de chaque métal.

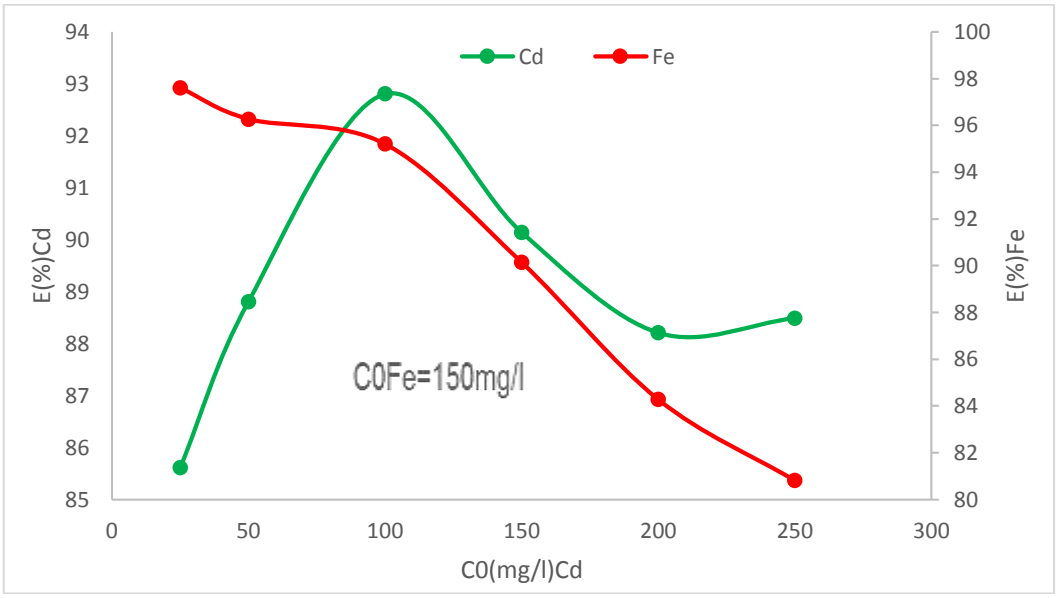


Figure IV.8: Evolution du taux d'élimination de fer (C_0=150mg/l) et de cadmium en fonction de la concentration de cadmium varie

La figure (IV.7;IV.8) montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation de la concentration de cadmium il y'a une diminution de la concentration de fer car l'absorbation à la fin et nous avons remarquons que une augmentation jusqu'à la concentration optimale 1.5mg/l

- **Pour le cadmium fixé et le fer varie :**

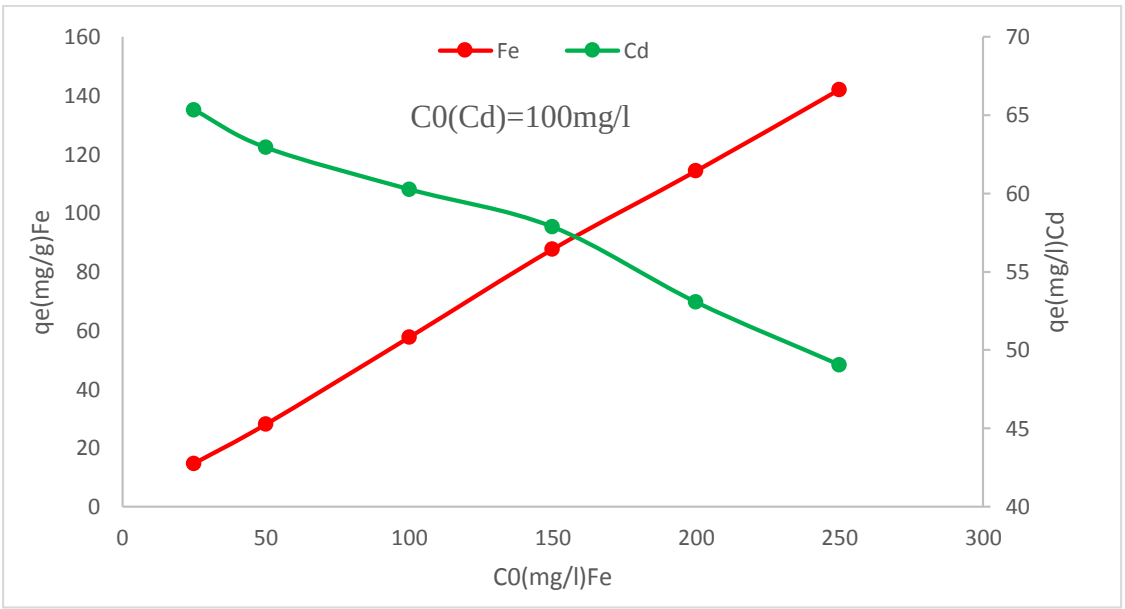


Figure IV.9: Quantité de charbon actif adsorbée de cadmium (c_0=100mg/l) et de fer (varie) en fonction de la concentration de fer varie.

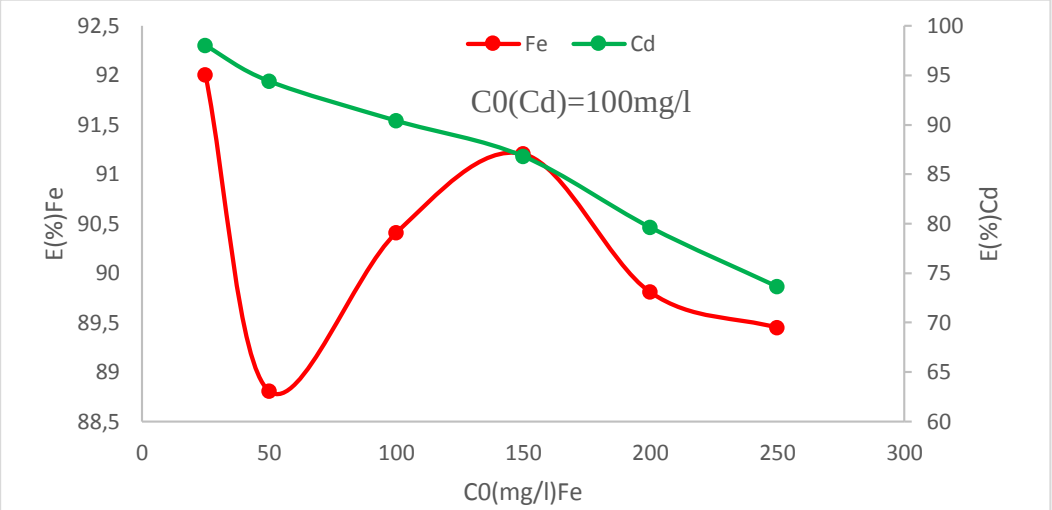


Figure IV.10: Evolution du taux d'élimination de charbon actif adsorbée de cadmium (c_0=100mg/l) et de fer (varie) en fonction de la concentration de fer varie.

Les figures (IV.9 et IV.10) représentent les courbes de l'évolution du taux d'élimination en fonction de la concentration d'adsorbat à différentes concentrations initiales en métaux pour Le charbon actif. On remarque que la vitesse initiale d'adsorption diminue pour le cadmium par ce que il y'a une adsorption complète

IV.3.2.5. Influence de température

La température est un paramètre très considérable dans le processus d'adsorption.

Elle a deux effets importants :

- Elle augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution.
- Elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbat.

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées à différente température (10,25, 35,45 et 55°C),

Avec :

Concentration d'adsorbant: C_a =100 mg/l,

Le volume V= 50ml de la solution des fers de concentration 150 mg/l.

Concentration d'adsorbant: C_a =150 mg/l,

Le volume V= 50ml de la solution de le cadmium de concentration 100 mg/l.

Le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse constante pendant deux heures.

➢ **Pour le fer et le cadmium**

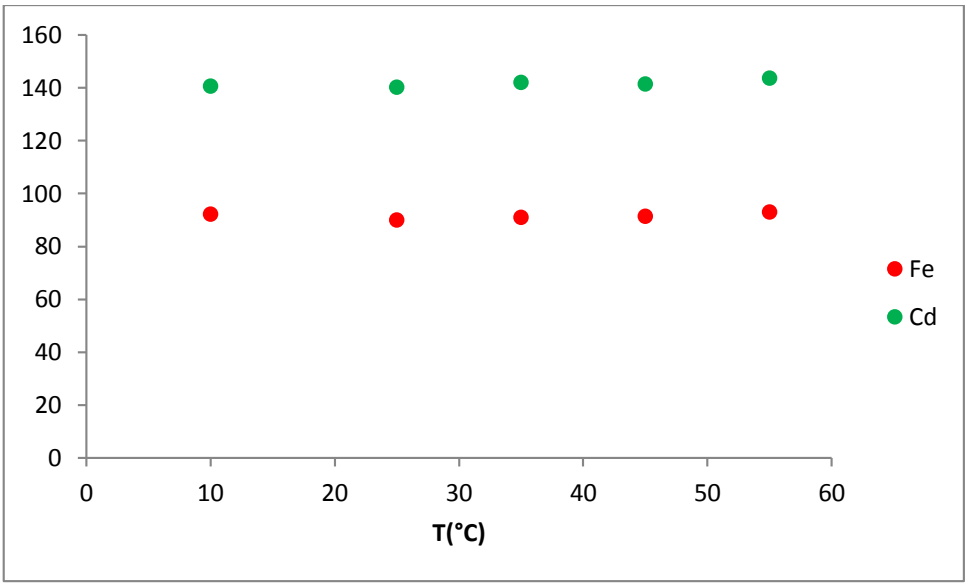


Figure IV.11 : Influence de la température sur l'adsorption de fer et de cadmium

Compte tenu de la courbe représentée sur la figure (V.11), nous pouvons observer que la température ne favorise pas le phénomène d'adsorption. En effet, les résultats expérimentaux obtenus prouvent que ce paramètre affecte de façon négative ce processus.

IV.3.2.6. Isotherme d'absorption

Les phénomènes d'adsorption se décrivent au moyen des isothermes d'échange reliant la concentration de la substance en solution (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g). Pour un couple adsorbant adsorbât, la quantité adsorbée dépend de la température et de la concentration, et les isothermes d'adsorption sont représentées en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante.

Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption.

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorptions des deux métaux sont représentés dans les figures (IV.12 ; IV.13).

➢ **Pour le fer :**

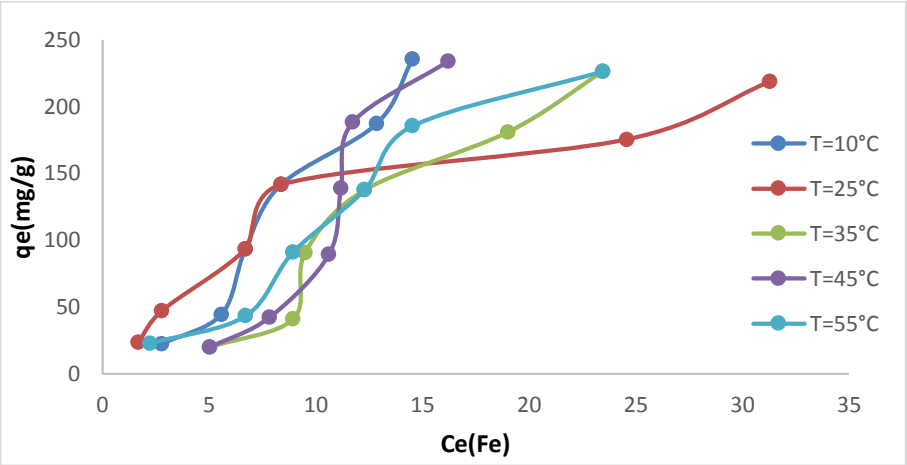


Figure IV.12 : Isotherme d'adsorption de fer

➢ **Pour le cadmium :**

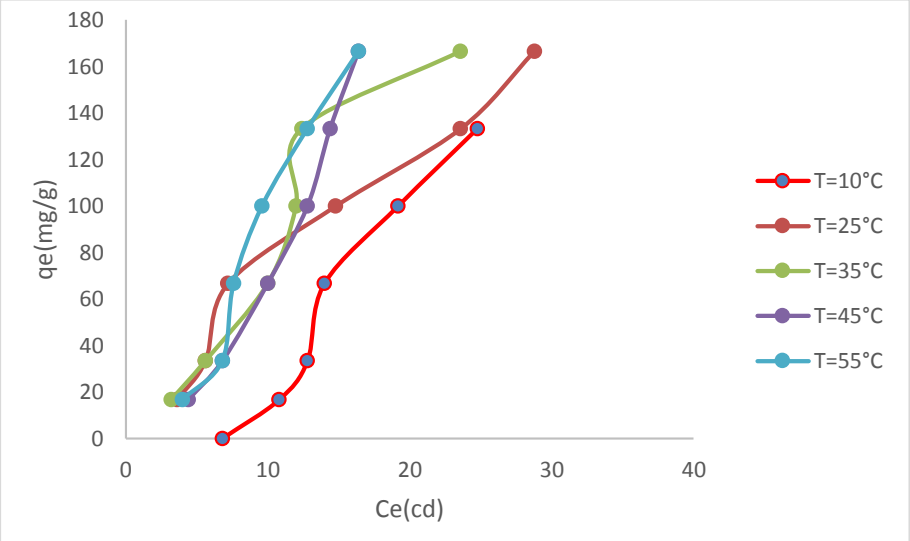


Figure IV.13: Isotherme d'adsorption de cadmium

D'après la figure (IV.12; IV.13) les isothermes d'adsorption de fer et de cadmium montrent que la quantité adsorbée est quasiment nulle à faible concentration de ces métaux en solution. Au fur et à mesure que la concentration en solution augmente, la quantité adsorbée augmente rapidement.

De plus, les résultats obtenus, pour les deux métaux montrent clairement que il y'a une compétition entre les deux métaux.

IV.3.2.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Un grand nombre de modèles présentant la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée à la surface du solide (q_e) et la concentration du soluté en solution (C_e) a été développé par différents chercheurs, la plupart de ces isothermes ont été d'abord proposées en phase gaz puis adaptées aux phénomènes en phase liquide. Nous avons présenté les principaux modèles couramment utilisés dans la littérature.

Les essais de modélisation des isothermes de l'adsorption de l'effet de la concentration initiale de fer et de cadmium par les deux modèles, Langmuir et Freundlich qui ont été réalisés avec la forme linéaire de chaque modèle dont les résultats sont représentés sur la figure (V.14).

❖ **Modèle de Langmuir**

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu aux emplacements homogènes spécifiques dans l'adsorbant. L'équation linéaire de Langmuir est :

Ce/qe = f (Ce).

➢ **Pour le fer et le cadmium**

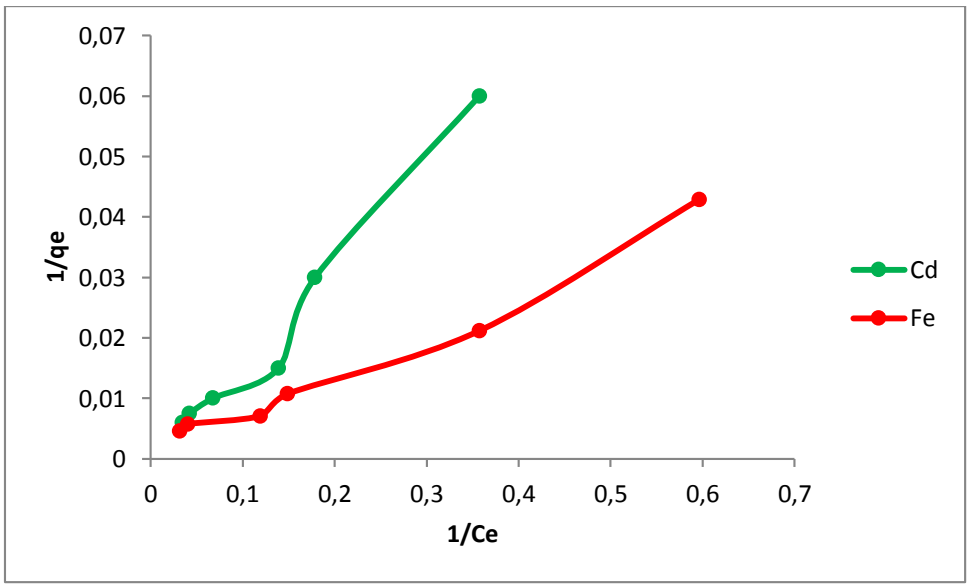


Figure IV.14: Modélisation des isothermes d'adsorption de fer et du cadmium à température T= 25°C selon le modèle de Langmuir

La figure IV.11 montre la linéarisation des isothermes d'adsorption expérimentales; cette linéarisation a été obtenue par application de la transformée linéaire de l'équation de Langmuir. Le tableau IV.2 représente le coefficient de corrélation de droite de régression linéaire ainsi que les valeurs de KL (constante de Langmuir) et qm (capacité maximale d'adsorption).les autres température voir l'annexe page

La linéarisation des isothermes d'adsorption de cadmium par le charbon actif est satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation. Les valeurs de qm confirment l'affinité d'adsorption de cadmium sur le charbon actif.

Tableau IV.5 : Les paramètres du modèle de Langmuir pour le fer et le cadmium à température ambiante T= 25°C

Métaux	K (l/mg)	qm (mg/g)	R^2
Le fer	0.01664	909.0909	0.974
Le cadmium	0.89463	1.16959	0.973

D'après les valeurs des coefficients de corrélation, nous déduisons que le modèle de Langmuir peut être adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption des deux métaux sur le charbon dans le domaine des concentrations étudié.

- **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. La forme linéaire de l'équation est : Ln (qe) = f (Ln Ce) Les résultats de l'essai de modélisation de l'isotherme d'adsorption par la bentonite selon le modèle de Freundlich sont montrés sur le tableau (IV.4 et IV.5) et les Figures (IV.12 et IV.13) : les autres températures voir l'annexe page (b ; c ; d ; e)

➢ **Pour le fer et le cadmium**

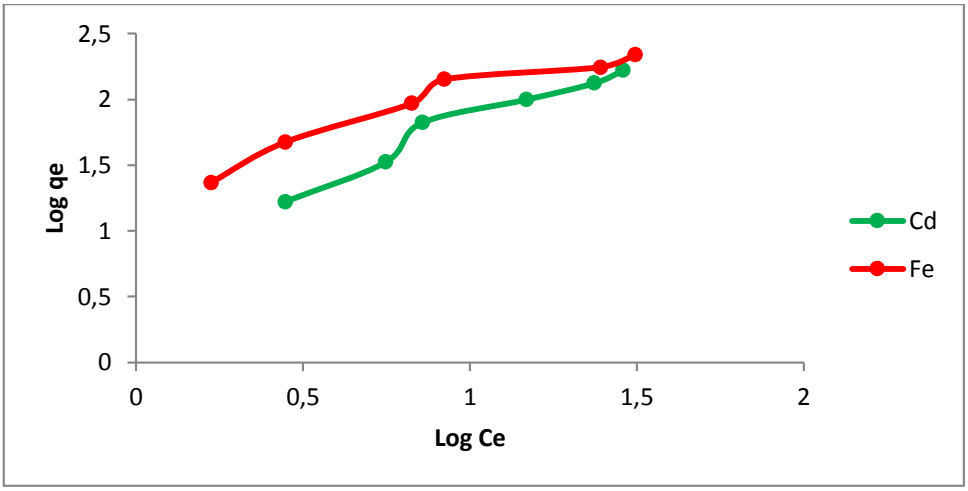


Figure IV.15 : Modélisation des isothermes d'adsorption de fer et du cadmium à température T= 25°C selon le modèle de Freundlich

Tableau IV.6: Les paramètres du modèle de Freundlich pour le fer et le cadmium à température ambiante T= 25°C.

Métaux	Kn	n	R^2
Le fer	1.00253	15.12859	0.992
Le cadmium	7.16143	1.04635	0.957

D'après les coefficients de corrélation, on peut dire que le modèle de Freundlich est aussi adéquat pour modéliser l'isotherme des métaux dans ce domaine de concentration.

Dans le Tableau (IV.6) nous avons porté les modèles des isothermes et les résultats des modélisations en utilisant les régressions linéaires et non linéaires (les constantes de vitesse, les quantités maximales adsorbées et les coefficients de corrélation R^2) pour des différentes Températures.

Tableau IV.7 : Paramètres des Modèles d'Adsorption pour Différentes Températures pour Freundlich et Langmuir

		Langmuir			Freundlich		
		k	qm	R^2	Kn	n	R^2
10°C	Cd	0.16919	3.12989	0,9337	0.47918	0.52954	0,9337
	Fe	0.05396	126.5822	0,9489	0.98197	6.83060	0,9489
35°C	Cd	0.80079	1.23334	0,8773	6.46844	0.98765	0,8773
	Fe	0.04205	78.7401	0,9187	0.97118	3.31125	0,9187
45°C	Cd	0.30564	2.2930	0,9724	2 .7296	0.70086	0,9724
	Fe	0.06251	44.4444	0,9768	0.94951	2.77854	0,9768
55°C	Cd	0.11886	4.90677	0,957	1.59882	0.58322	0,957
	Fe	0.00905	1111.111	0,9435	1.00207	10.06036	0,9435

D’après les résultats du tableau (IV.7) ci-dessus qui donne les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle, il est évident que le mécanisme d’adsorption des métaux sur le charbon est représenté par l’isotherme de Langmuir qui a le facteur de corrélation le plus élevé, par rapport au modèle de Freundlich. Donc et d’après la théorie de Langmuir indique la nature homogène de la surface de charbon actif.

IV.4. Conclusion

Après les différentes expériences effectuées sur l’adsorption de s métaux sur le charbon on a conclu que la capacité d’adsorption dépend sur les conditions d’expérience tel que la température les concentrations et la surface spécifique de l’adsorbant les différentes expériences nous permis de déterminer les concentrations optimales pour avoir Une bonne adsorption.

Le charbon actif s’est arrivée être un matériau promoteur pour l’adsorption des métaux présent dans les eaux pollué.

La linéarité des isothermes selon les modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption des métaux lourds sur le charbon actif est satisfaisante avec des bonnes valeurs de (qm). Cela confirme l'affinité d'adsorption des métaux sur le charbon actif.

L'objectif principal de notre travail, est d'essayer de fixer des ions métalliques. Pour cela, nous nous somme intéressés à la possibilité d'élimination de deux métaux tels que le fer et le cadmium et ceci par complexassions en utilisant le charbon actif comme adsorbant.

Différentes méthodes de caractérisation telle que la spectroscopie infrarouge.

Les résultats obtenus par la spectroscopie Infrarouge nous a permis de montrer les bandes d'adsorption caractéristiques des fonctions intervenant dans la complexassions

Les cinétiques d'adsorption sur le charbon actif, montrent que ce charbon est un bon adsorbant des polluants en solution aqueuse en fonction des temps jusqu'à l'équilibre.

La détermination du temps d'équilibre d'adsorption du cadmium sur le charbon actif, a été effectué pour différentes concentrations en cadmium et en fer : 50 mg/l, 100 mg/l, 150mg/l, 200 mg/l, 250 mg/l et 300 mg/l,

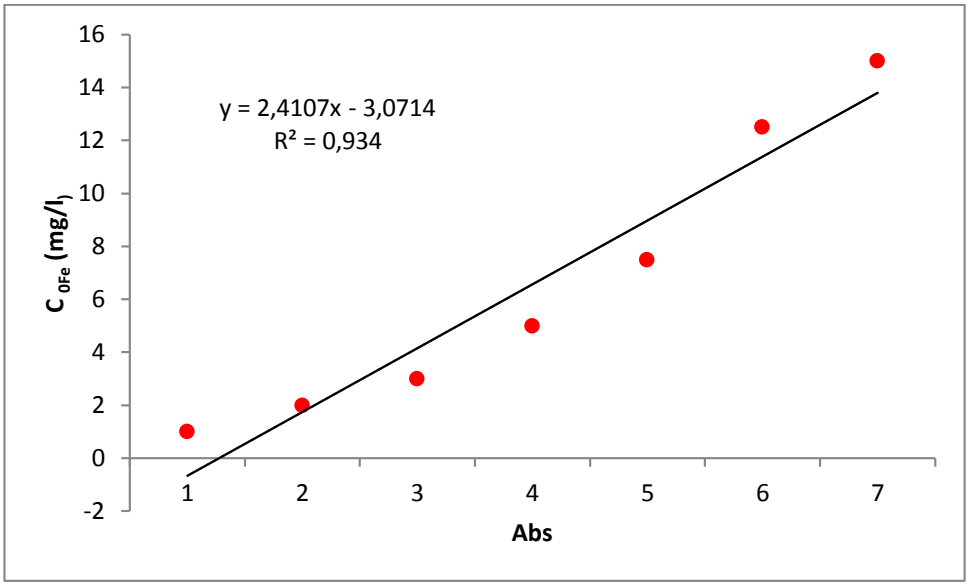
Ces cinétiques sont influencées par le paramètre étudié, la température. Ces cinétiques sont de même ordre (pseudo second ordre). Les études cinétiques d'adsorption du fer et de cadmium, pris séparément, par le charbon actif confirme que l'adsorption est complète, les cinétiques d'adsorption dans les solutions métallique en fer et cadmium montré que la quantité maximale de fer et du cadmium fixée par le charbon actif et important qui signifie que se dernier est un bon complexant des métaux lourds, Ce travail se place dans une problématique de recherche environnementale.

Les isothermes d'adsorption sur le charbon actif sont de type H , ces isothermes montrent des capacités d'adsorptions plus élevées que dans le cas de l'adsorption sur le charbon actif . Les taux d'élimination d'adsorption sont également plus importants pour calculer la concentration optimal et atteindre à 1.5g/l pour les deux métaux.

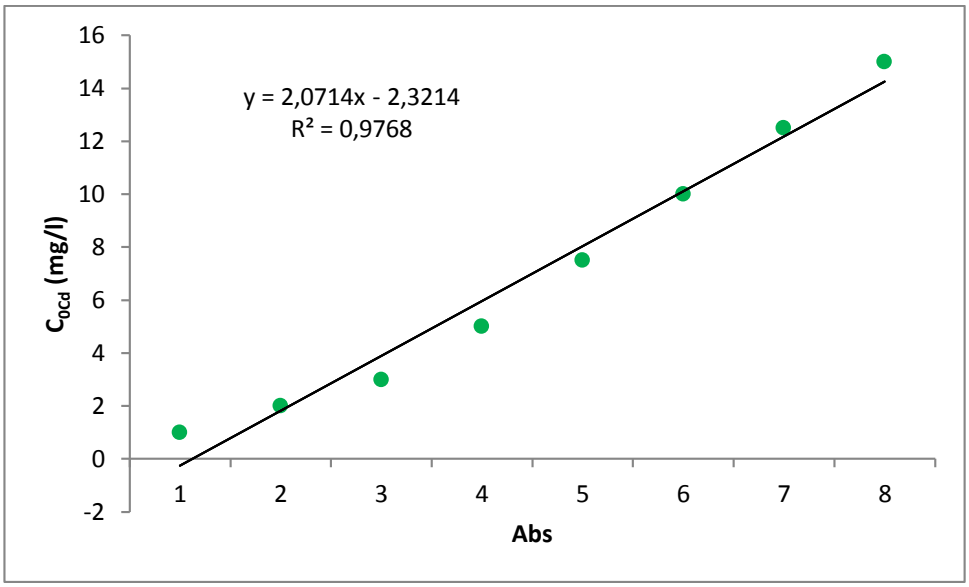
Ce mémoire ouvre des perspectives intéressantes en termes de confirmation de nos résultats expérimentaux, d'étude d'autres méthodes d'adsorption et enfin d'applications de cette classe de charbon dans d'autres domaines autre que la dépollution.

La peau de grenade, déchet végétal, non coûteux représentent aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux. En effet, il est possible de les utilisés comme adsorbants pour l'élimination des ions cadmium après leurs carbonisation dans les conditions optimales obtenues. Donc ces adsorbants présentent l'avantage d'être à la fois peut coûteux et très efficace.

ANNEXE



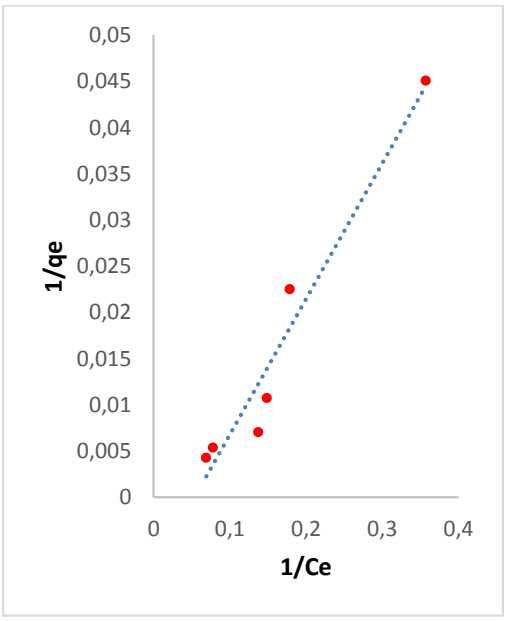
La courbe d'étalonnage de fer



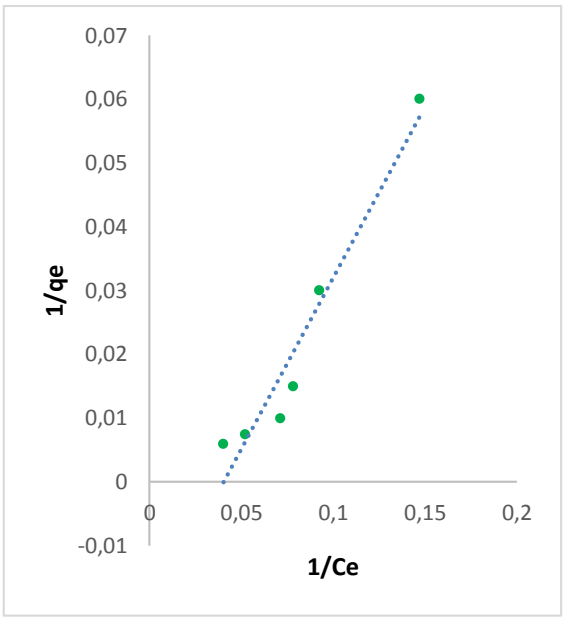
La courbe d'étalonnage de cadmium

L’effet de température (Langmuir)

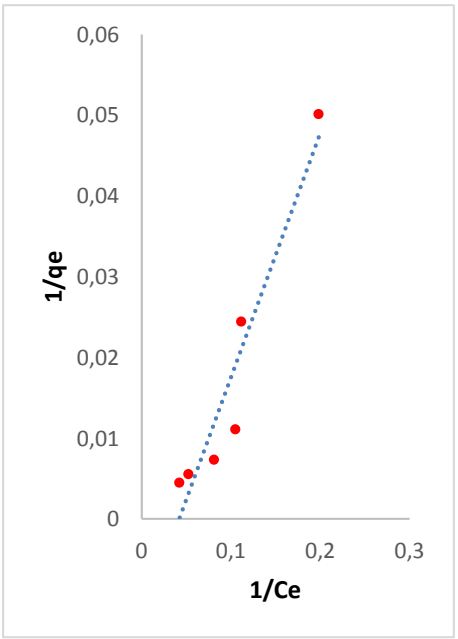
Pour le fer :(10c°)



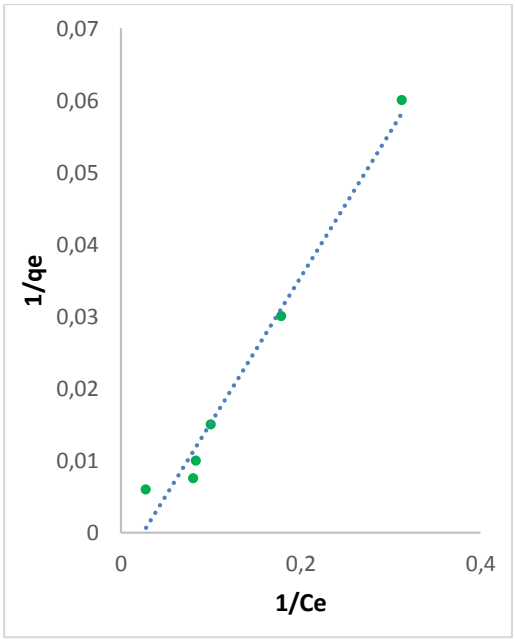
pour le cadmium :(10c°)



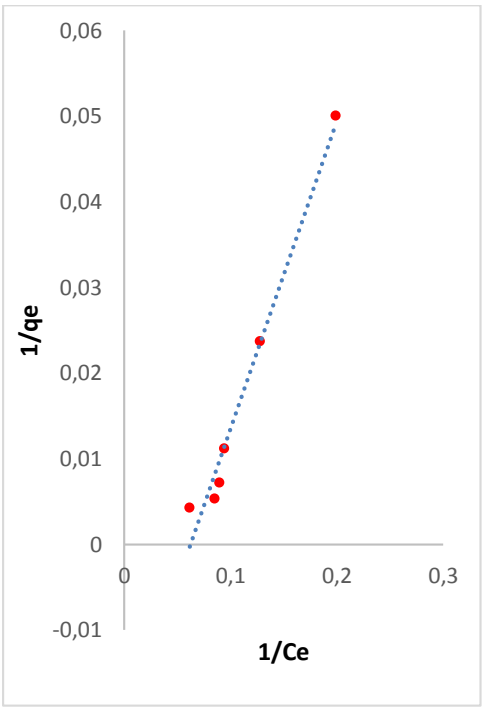
Pour le fer : (35c°)



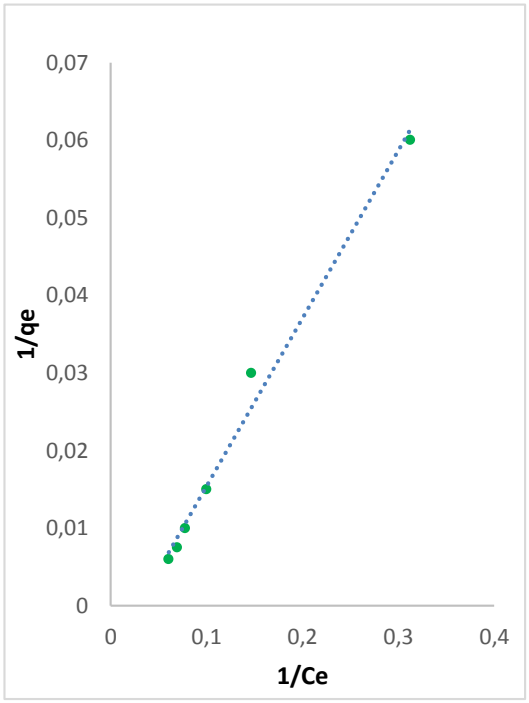
pour le cadmium : (35c°)



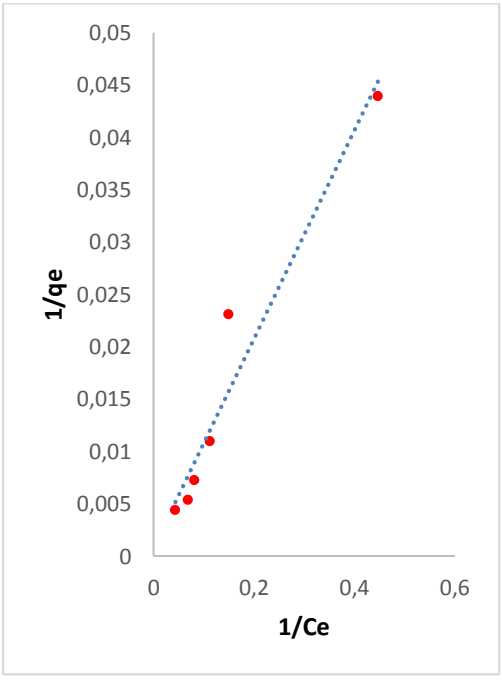
Pour le fer : (45c°)



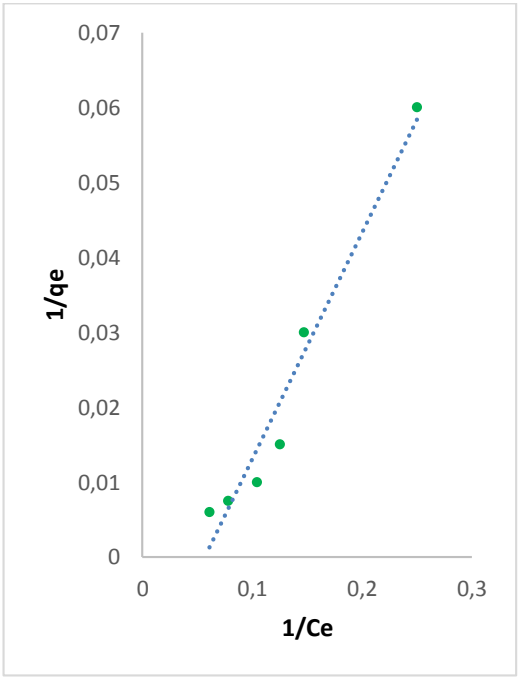
pour le cadmuim : (45c°)



Pour le fer : (55c°)

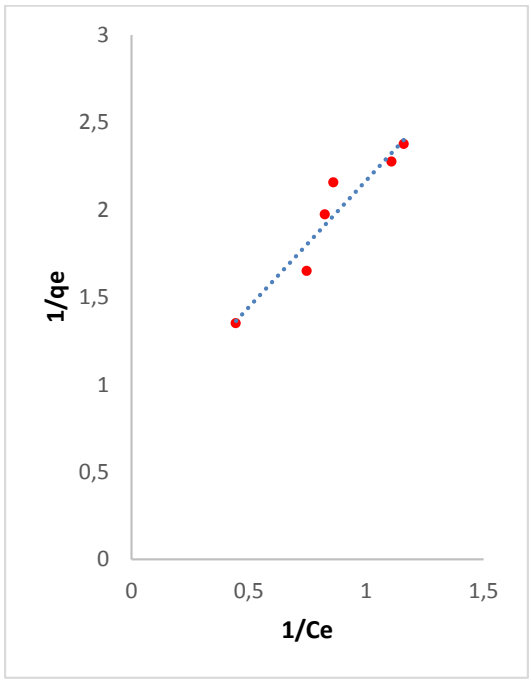


pour le cadmium : (55c°)

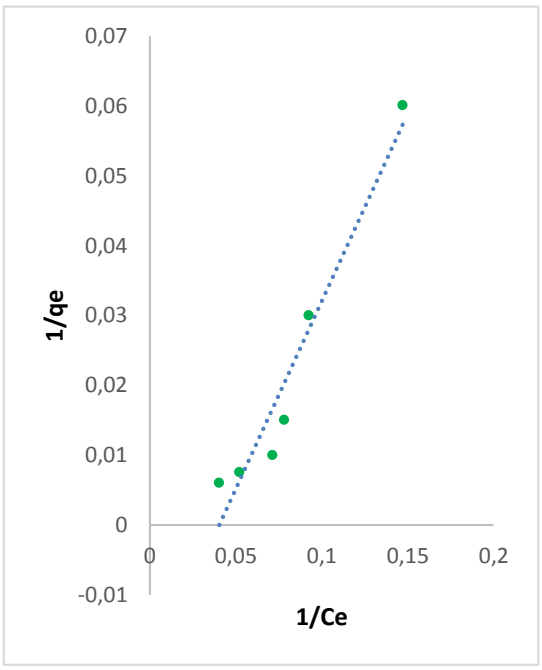


L’effet de température de Freundlich

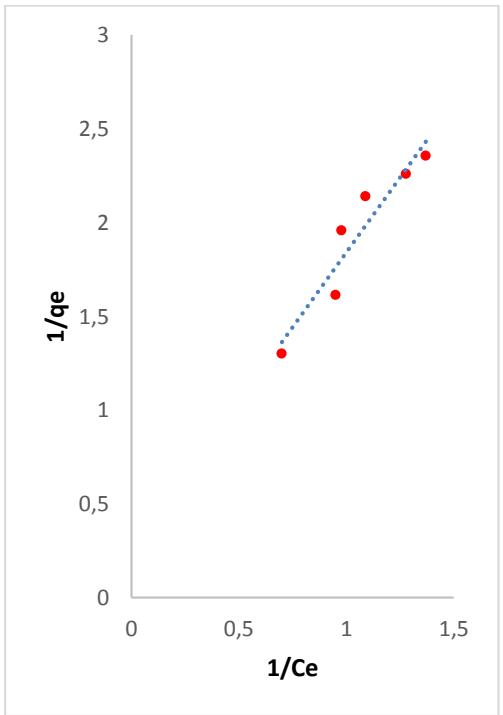
pour le fer : (10c°)



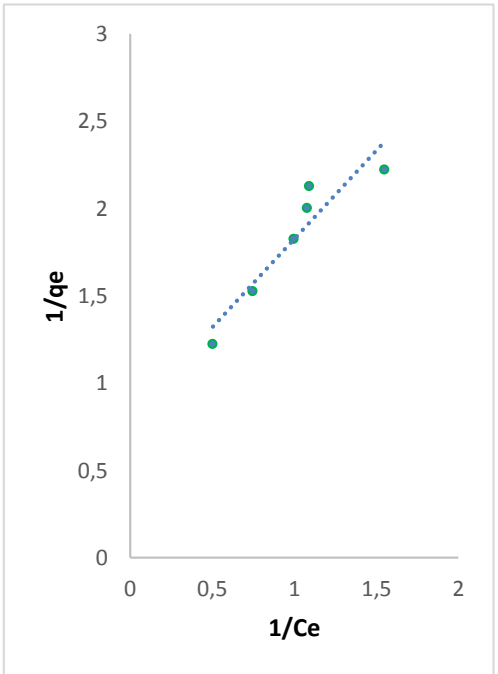
pour le cadmium :(10c°)



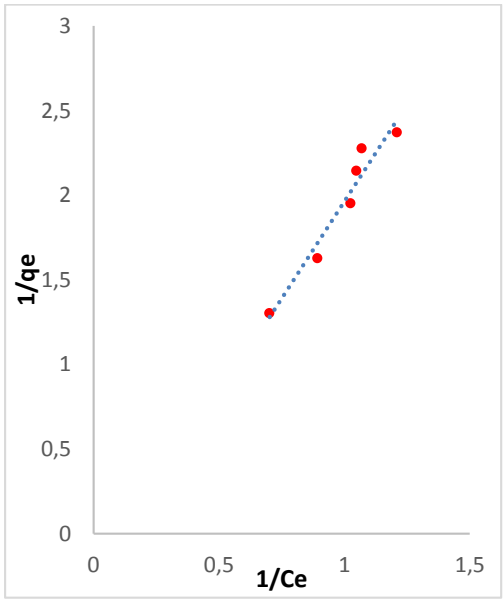
Pour le fer : (35c°)



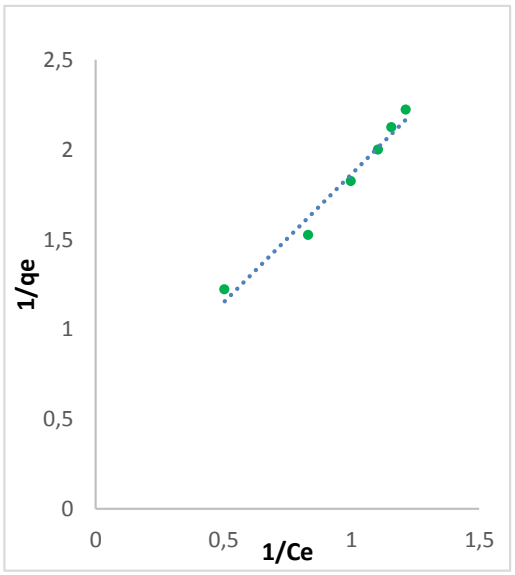
pour le cadmium :(35c°)



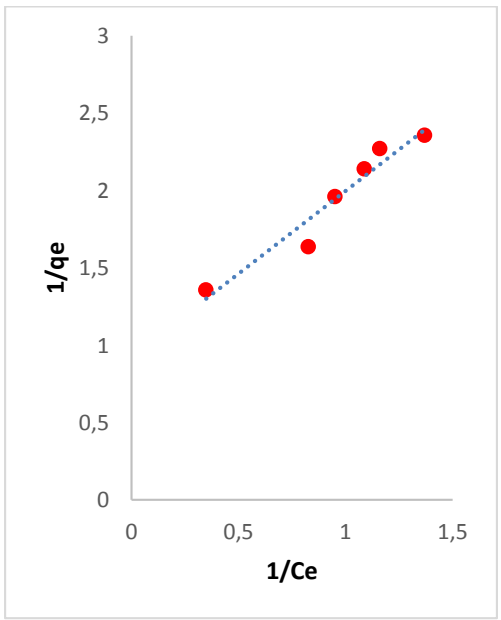
Pour le fer : (45c°)



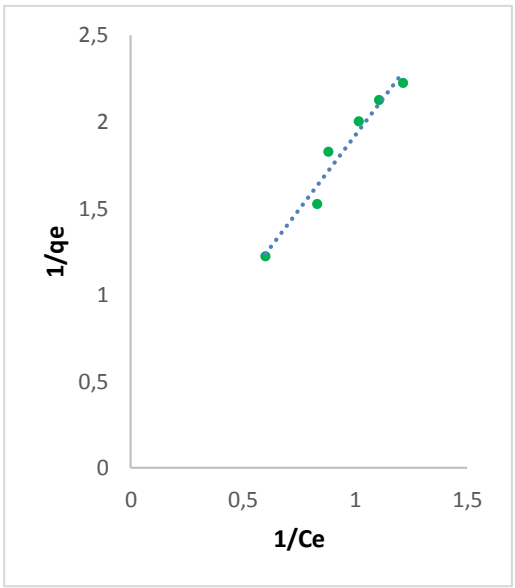
pour le cadmium : (45c°)



Pour le fer : (55c°)



pour le cadmium : (55c°)



Chapitre I : Pollution par les métaux lourds

[1] J HARTE, C HOLDREN, R SCHNEIDER and C SHIRLEY. Toxics A to Z, AGuide to Everyday Pollution Hazards. Oxford, England, University of CaliforniaPress 478p. (1991).2017

[2] Centre SPIN, méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation (les métaux lourds), Axe " Génie des Procédés", Ecole des Mines de Saint-Étienne. 1997.2017

[3] Recherches Google. Les effets des métaux lourds sur l'environnement. http://www.senat.fr/rap/100-2611.pdf.14 décembre 2007.2017

[4] J.BERTHELIN.PAUL-HENRI BOURRELIER. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences. Rappel n°42. Technique et documentation, 1998.2017

[5] Google images (métaux lourds)

[6] R. MOREL. Les sols cultivés. Lavoisier, Paris (1996).

[7]M.DIETRICH. Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, conférence, l'école polytechnique de Zurich, 14 mai 1998.2017

[8] N.ZABAT. Etude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des aluminosilicates naturels traités. Thèse de Magister. Université d'Annaba, 2000.2017

[9] R.KOZLOWSKI, L.GRABOWSKA. Métaux lourds dans l'environnement, menaces et possibilités de riposte, www. Chanvre-info.ch, le 08/10/2003.2017

[10] S. P. SINGH, L.Q.MA, W.G. HARRIS (2001) Heavy metal interactions with clay: Sorption and desorption behavior. J. Environ. Qual. 30 : 1961-1968.2017

[11] MONIQUE TRADAT-HENRY, chimie des eaux, édition Paris, p. 77 à 79.2017

[12] C JUSTE. Les micropolluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration; ADEM ; Angers(1995).2017

[13] Inter- environnement - BXL ; pollution par les métaux lourds ; cahier de l'environnement n° 9 (1992).2017

[14] C. TIFFREAU, Sorption du mercure II à l'interface eau/solide, étude expérimentale et modélisation, thèse de doctorat de l'université Louis pasteur, Strasbourg, Juin 1996.2017

[15] L. FISHBEIN. Sources, transports and alterations of metal compounds: an overview. I. arsenic, beryllium, cadmium, chromium and nickel (1981).2017

[16] GHODBANE, L NOURI, O HAMDAOUI, M CHIHA. Kinetics and equilibrium study for sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. Journal of Hazardousmaterials, Volume 152, Page 148-158, Issue 1, 21 March 2008.2017

[17] N ROBERT, C JUSTE. Enjeux environnementaux et industriels- Dynamiques des éléments traces dans l'écosystème sol. In : spéciation des métaux dans le sol, les cahiers du club Crin, Paris, p 15-37(1999).2017

[18] A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS. Trace elements in soils and plants. London (UK) CRC Press, 2nd Ed (1992).2017

[19] G. CHAPMAN. Toxicological considerations of heavy metals in the aquatic environment, in toxic materials in the aquatic environment. Orgon State University, WRI, Corvallis, OR, 1978.2017

[20] D.J.MITCHELL, S.R.WILD ET K.C JONES. Arrested municipal solid waste incinerator fly ash as a source of heavy metals to the UK environnement (1992).2017

[21] L.FISHBEIN. Sources, transports and alterations of metal compounds: an overview. I. arsenic, beryllium, cadmium, chromium and nickel (1981).2017

[22] Recherche Google. La pollution par les métaux lourds. http:/crdp.ac- amiens.fr/ enviro/air/ air- maj 3- p 3-1 htm.5 mai 2006.2017

[23] L GALSOMIES. Retombées atmosphériques des métaux en France : estimation pardosage dans les mousses ; ADEME édition (1999).2017

[24] Académie des sciences. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leurs gestion ; Rapport n°42 Août 1998.2017

[25] C TIFFREAU. Sorption du mercure ii à l'interface eau/solide, étude expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat de l'université louis pasteur, Strasbourg (juin 1996).2017

[26] http://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie 04/2017

[27] http://www.lenntech.fr 04/2017

Chapitre II : Généralités sur le procède d'adsorption et le charbon actif

[1] C.E. CHITOUR, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2éme Edition, Alger, (1981).2017

[2] W.J.MASSCHELEIN, Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Edition CEBEDOC, Liege, p.345. (1996).2017

[3] J.C. KRUITHOF et al, Drinking waters production from surface water in the 1990s, J water SRT-Aqua, vol 43, 2 47-57, 1994.2017

[4] Y.RICHARD, Les traitements d'oxydation et d'adsorption pour la production d'eau, conférence université de Limoges, 1980.2017

[5] F.EDLINE, L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, Edition CEBEDOC, 2éme Edition, Liège, p.2521992.2017

[6] F.AHMED CHEKKAT. Utilisation des adjuvants minéraux en traitement des eaux de surface usées. Thèse de magister, Université d'Annaba, 2002.2017

[7] N.SEGHAIRI, S.ACHOUR, Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur bentonite, communication séminaire national d'hydraulique, vol 3, p 306-318, Biskra, Déc. 1994, 2017.

[8] D.M. RUTHVEN, principles of adsorption and adsorption process, Ed. J. Wiley, New York, 1984, 2017

[9] K. FURU SAWA. K and Anzaic colloid and surfaces vole 63, p 111, 1992, 2017.

[10] TECHNIQUE DE L'INGENIEUR, Traité génie des procédés, adsorption, aspect théorique J2730-4.2017.

[11] : J. FRIPIAT, A .JELLI, J .CHAUSSIDON. Chimie physique des phénomènes de surface, application aux oxydes et silicates.2017

[12] ACARR, A.MALCHARE. Non-dispersive interaction at liquid/liquid and liquid/solid interfaces, J. colloid interfaces sci, p 149- 379, 1992, 2017.

[13] I.ZKINALY, J.DEKANY. Chem. Soc, Farady Trans 1-85, 1989, 2017.

[14] P. LAFRANCE, M. MAZET, Représentation graphique d'une nouvelle forme linéarisée de l'équation de Langmuir, Wat. Res, vol 20, p 123-129, 1986.2017.

[15] C.ABDELOUAHAB, H.AIT AMAR, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int, Sci de l'Eau, vol 3, p 33-40, 1987,2017.

[16] D.LEMARCHAND, Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques dans l'eau potable sur charbon actif, Thèse de Docteur-Ingénieur, Rennes, 1981,2017.

[17] J.P. BELLE, C. JERSALE, Elimination des fluorures par adsorption sur alumina active, TC. A.S.M, p 87-93, 1984,2017.

[18] K. GAID et al, Adsorption de micropolluants sur charbon actif (essais d'interprétation), Sci de l'eau, 1991,2017.

[19] B Hafida, 2008. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de Magister. Université Skikda, Algérie du 20 août 1955.2017

[20] S. Abouarnadasse, L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux. Int. J. Innov. Res. Adv. Eng. 2014, 2017.

[21] Y.S. Ho, Citation review of lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. Scientometrics. 2004, 2017.

[22] www.planete-energies.com/...charbon/la-formation-du-charbon-55.html.

[23] http://www.lenntech.fr/francais/charbonactif-grain-poudre.htm.

[24] Cours de Tamar Kohm, water ET waste water Treatment, Adsorption, solide. 16-23

[25] www.cder.dz/download/ICRESD07_28.pdf

[26] http://www.le carbone.com/article. Php3-article=13

[27] T. wigmans, carbon 27, 1(1989)13-22

[28] ww.grese.ch/.../Evaluation%20de%20charbons%20actifs%20en%20poudre.pdf

[29] M. Suzuki, Adsorption engmeenng. New York, NY: Elsevier Science

Publishing Company. (1991).

[30] wikipedia.org/wiki/Charbon.

[31] bu.umc.edu.dz/thèses/ch.-ind/GHE5243.pdf

[32] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister

En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).

[33] http://en.wikipedia.org wiki /activated_carbon.

[34] S. Degrémont, Mémento technique de l'eau, Edition du cinquantenaire. 2(1989) .

[35] M. A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de l'Université de Neuchâtel, Faculté

Des Science. (2002)

[36] Google image (charbon actif), 04/2017

[37] http://www.lenntech.fr/charbon-actifhome.htm , 2017

[38] http://www.masantenaturelle.com/chroniques/sante/grenade.php, 2017

[39] https://amelioretasante.com/la-grenade-un-fruit-qui-nettoie-les-arteres/, 2017.