REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURS ET DE LA RECHERCHE SCIENNTIFIQUE

UNIVERSITEYAHIA FERES DE MEDEA
FACULTE DE TECHNOLOGIE



DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES ET ENVIRONNEMENT

MEMOIRE DE MASTER

En vue de l'obtention du Diplôme de master en génie des procédés
Option : pollution chimique et gestion environnementale

THEME :

UTILISATION DES BIOMATERIAUX TRAITES POUR L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS

Proposé et dirigé par:

YOUS Radia.

CHIRIFI Hakima.

Présenté par:

M^{elle} BENTALEB Asmaa .

M^{elle} RAHMANI Malika.

2016 / 2017

REMERCIEMENT :

Tout d’abord nous tiendrons à remercier Dieu le tout puissant, pour nous avoir donné la force et la patience, la santé et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Nos plus vifs remerciement vont à MadameYOUS Radia, qui nous ‘a accompagnée et soutenue quotidiennement, nous vous remercie de nous avoir fait profiter de vos compétences, merci pour votre disponibilité et votre gentillesse.

Sans oublier Dr. CHIRIFI Hakima pour son encadrement, les conseils qu’elle n’a cessé de nous prodiguer, ainsi que pour son encouragement.

Nos remerciements vont particulièrement au président et membres de jury qui nous font l’honneur de juger ce travail.

Nous sommetrès reconnaissantes envers le directeurs de laboratoire du hall technologique a l’université YAHIA FARES de Médéa ainsi que l’ingénieur de labo chimie 01 Mr CHARATI Zouhir, pour nous ‘y avoir accueillie, ainsi tous les membres de laboratoire.

Nous exprimons notre profonde gratitude à tous les enseignants du département de Génie des procédés de la faculté de la technologie de l’université de Médéa qui ont participé à notre formation.

Nous remercions toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Un grand merci à tous

DEDICACE :

Je dédie ce travail :

A mes parents qui mes sont très chers et dont le soutien m'ont toujours aidé à réussir dans la vie J'espère qu'ils sont fières de moi et de mon travail, car je suis fierte d'avoir des tels parents.

A ma chère sœur Imen et mes chers frères Mohamed ,Djamel , Fethi.

A tous mes amis et mes collègues, surtout mes amies Malika ,Khadidja ,karima ,Ratiba, Siham.

A tous ceux et celles qui sont chères à mon coeur.

A tous ceux qui m'ont aidé, de prés ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.

Asmaa

DEDICACE :

Avec l'aide de dieu, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie:

À Mon très cher père (Abdelkader) pour son encouragement.

À la plus chère au monde, ma mère (Laalia) qui m'a permis de continuer mes études dans les meilleures conditions , pour le soutien qu'elle m'a apporté en toutes circonstances.

À mes très chers frères : Maamar, Zoubir.

À mes très chèrs soeurs : Souria, Noura.

À tous les membres de ma famille

À ma chère soeur et binôme : Asmaa

Malika

Fatakat.com

SOMMAIRE

RESUME
LISTE DES FIGURES
LISTE DES TABLEAUX
LISTE DES ABREVIATIONS
NOMENCLATURE
INTRODUCTION GENERALE…… 01

CHAPITRE I : POLLUTION DE L'EAU PAR LES METAUX LOURDS ET LEURS TRAITEMENTS

I.1. INTRODUCTION..... 03
I. 2. DEFINITION..... 03
I.3. LES REJETS MINERALES DANS L'EAU INDUSTRIELLE 04
I.4. LA TOXICITE DES METAUX LOURDS..... 04
I.5. LES METAUX LOURDS..... 05
I.5.1. Le Cadmium (Cd)..... 05
I.5.1.1. Sources de pollution 05
I.5.1.2. Effets sur la santé..... 06
I.5.1.3. Effets sur l'environnement..... 07
I.5.2. Le Fer (Fe)..... 09
I.5.2.1. Sources de pollution 09
I.5.2.2. Les effets sur la sante..... 10
I.5.2.3. Effets sur l'environnement..... 10
I.6. LES NORMES ET REGLEMENTATION..... 10
I.7. TECHNIQUES D'ELIMINATION DES METAUX LOURDS…..... 12
I.7.1. Introduction..... 12
I.7.2. Electrolyse 12
I.7.3. Précipitation 13
I.7.4. Echange d'ion 13
I.7.5. Adsorption 14
I.7.6. Osmoses inverse 15
I.7.7. Electrodialyse 15
I.7.8. Procédés biologiques..... 16

I. 8. CONCLUSION..... 17

CHAPITRE II : GENERALITE SUR L'ADSORPTION

II. 1. HISTORIQUE……..…… 18
II. 2. DEFINITION……...…. 18
II.3. LES TYPES D'ADSORPTION……..…... 19
II.3.1. L'adsorption physique ou physisorption…….. 19
II.3.2 .L' adsorption chimique ou chimisorption……. 19
II.3.3. Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique……...….. 20
II.4. L'ADSORBANT……. 22
II.4.1. Caractère et propriétés d'un adsorbant……..... 22
II.4.2. Principaux types d'adsorbants……..... 24
II.4.2.1. charbon actif……..… 24
II.4.2.2. zéolithes……..… 24
II.4.2.3. Argile…… 25
II.5. DESCRIPTIONS DU MECANISME D'ADSORPTION……. 25
II .6. CINETIQUE D'ADSORPTION……..……. 26
II.6.1. Capacité d'adsorption……... 26
II.6.2. Le taux d'élimination…… 27
II.6.3. Les Modèles cinétique d'adsorption……. 27
II.6.3.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre……... 27
II.6.3.2. Modèle cinétique du pseudo- second ordre……... 28
II.6.4. Mécanisme de transport…… 28
II.6.5. Facteurs influençant la cinétique d'adsorption……. 30
II.7. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION……...……. 30
II.7.1. Différents types d'isothermes d'adsorption……. 30
II.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption……... 31
II.7.2.1. Modèle de Langmuir……..…… 31
II.7.2.2. Modèle de Freundlich…….. 32
II.8. FACTEURS INFLUENCANT A L'ADSORPTION……. 33
II.8.1-Température…….. 33
II.8.2. pH……. 33
II.8.3. Facteurs caractérisant l'adsorbat…….. 33
II.8.4. Facteurs caractérisant l'adsorbant…… 33
II.9. APPLICATION DE L'ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE……..…….. 34
II.10. CONCLUSION…… 35

CHAPITRE III : DESCRIPTION ET PROPRIETE DE BIOMATERIAUX

III.1. INTRODUCTION…….. 36

III.2. DEFINITION DE CHARBON ACTIF…..…… 36

III.3. PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS…….. 36

III.3.1. La pyrolyse (Carbonisation)……... 37

III.3.2. Activation…… 37

III.3.2.1. Activation physique…….. 37

III.3.2.2. activation chimique…….. 38

III.4. DIFFERENTES FORMES DE CHARBON ACTIF……. 38

III.4.1. Charbon actif en poudre (CAP)……... 38

III.4.2. Charbon actif en grains (CAG)……... 39

III.4.3. Le charbon actif extrudé (CA extrudé)……... 39

III.5. STRUCTURE CHIMIQUE A LA SURFACE DU CHARBON ACTIF…….. 40

III.5.1. Microstructures du charbon actif…….…… 40

III.5.2. Les fonctions de surfaces……..... 41

III.6. LA TEXTURE DU CHARBON ACTIF……... 41

III.7. CARACTERISTIQUES DE SURFACE D'UN CHARBON ACTIVE……. 42

III.7.1. Taux de cendre…… 42

III.7.2. Les fonctions de surface (groupements de surface)…… 43

III.7.3. Classification selon la porosité…… 43

III.7.4. La surface spécifique……... 44

III.8. INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DU CHARBON ACTIF SUR L'ADSORPTION……..... 45

III.9. LES APPLICATIONS DU CHARBON ACTIF……... 46

III.10. EXEMPLE DE PREPARATION DU CHARBON ACTIF A PARTIR DES ECORCES DE GRENADE…… 46

III.11. CONCLUSION…… 47

CHAPITRE IV: CARACTIRISATION DE L'ADSORBANT

IV.1. MATERIELS UTILISER…….. 48

IV.2. PRODUITS UTILISER……. 48

IV.3. LA METHODOLOGIE DE PREPARATION DU CHARBON A PARTIR DES ECORCES DE GRENADE…… 48

IV.4.PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ADSORBANT……..…… 51

IV.4.1. Humidité H (%)…….. 51

IV.4.2 .Masse volumique apparente…… 51

IV.4.3. Masse volumique réelle…….. 52

IV.4.4. Surface spécifique par unité de volume de la solution…….... 52
IV.4.5. Surface spécifique par unité de masse des particules……. 53
IV.4.6. pH…… 53
IV.4.7.Conductivité…… 53
IV. 5. CARACTERISATION DE L'ADSORBANT…….. 54
IV.5.1.Caractérisation par infrarouge (IR)…….. 54

CHAPITRE V : RESULTAT ET DISCUSSION

V.1. INTRODUCTION…….. 58
V.2. MATERIELLES UTILISES……... 58
V.3. LES PRODUITS UTILISES……... 58
V. 4. METHODE D'ANALYSE DES POLLUANTS…… 58
V.4.1. Préparation de solution…… 59
V.4.2. Courbe d'étalonnage…… 59
V.5. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION DE CADMIUM ETDE FER SUR CHARBON ACTIF…… 60
V.5.1. Effet de Temps de contact……... 60
V.5.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption……..... 62
V.5.3.L'influence de la concentration initiale optimale en adsorbants c_A(max)……..... 65
V.5.4. L'effets de la concentration optimale en métaux lourds (c_0 max)……..... 67
V.5.5. Influence de température……..... 68
V.5.6. Les isothermes d'adsorption 70
V.5.7. Modélisation des isothermes d'adsorption……..... 72
V.5.7.1. Modèle de Langmuir…… 72
V.5.7.2. Modèle de Freundlich…….…….. 74
V.6. Conclusion 76
CONCLUSION GENERALE…….……
REFERENCES BIOGRAPHIQUES .
ANNEXE

RESUME

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة قدرة الامتزاز للكربون المنشطذو مصدر نباتي للحد من تركيزات بعض المعادن الثقيلة مثل الحديد والكادميوم. تم إعداد هذا الكربون المنشط من قشور الرمان ، التي خضعت للعلاجات الكيميائية والحرارية. خلال الدراسةالتجريبية، سمحتالاختبارات الثابتة بالبحث عن ظروف الاتصال المثلى للملوثين على الكربون المنشط، أي وقتالاتصال، التركيز الأولي للمادة الممتزة، التركيز الأولي للمعادن الثقيلة ودرجة الحرارة. من ناحية أخرى، نماذج لانغمويرو فروندليتش يحاكي جيدا إيسوثرم امتصاص الحديد والكادميوم.**كلمات البحث** الامتزاز ،الكربون المنشط ، قشور الرمان ، الكادميوم ، الحديد .

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié le pouvoir d'adsorption d'un charbon actif à base végétale pour diminuer les concentrations de quelques métaux lourds tels que le fer et le cadmium. Ce charbon actif a été préparé à partir des écorces de grenades, qui ont subi des traitements chimiques et thermique. Au cours de l'étude expérimentale, des essais en mode statique ont permis de chercher les conditions optimales de contactes des deux polluants sur le charbon actif à savoir le temps de contact, la concentration initiale en adsorbant, la concentration initiale en métaux lourds ainsi que la température. D'autre part les modèles de Langmuir et de Freundlich simule bien l'isotherme d'adsorption du fer et de cadmium.

Mot clé: Adsorption , Charbon actif , Ecorces de grenade ,Le Cadmium , Le fer.

Abstract

In this work, we studied the adsorption capacity of a vegetable-based activated carbon to reduce the concentrations of some heavy metals such as iron and cadmium.This activated carbon was prepared from peel of grenades, which underwent chemical and thermal treatments.During the experimental study, static tests were allowed to seek the optimum contact conditions of the two pollutants on the activated carbon, namely the contact time,The initial concentration of adsorbent, the initial concentration of heavy metals and the temperature.On the other hand, the Langmuir and Freundlich models simulates well the isothermadsorption of iron and cadmium.

Keywords : Adsorption ,Activated carbon , Peel of grenades, Iron, Cadmium .

Nomenclature

A : surface spécifique par unité de masse des particules (m^2/g)

b : la constante de Langmuir

C_t : concentration du substrat à l'instant t (mg/L)

C_0 : concentration initiale du substrat (mg/L) à t=0

C_e : c'est la concentration à l'équilibre

C_B : concentration de charbon active, m = 1,5. 10^{+3} g / m^{-3}

d : diamètre du pore (nm)

d_p : diamètre moyen du grain de charbon active, d_p = 0,063 mm

E : le rendement d'élimination des adsorbants (%)

H : humidité (%)

IR : infrarouge

k_1 : concentration de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

k_2 : concentration de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g. mol^{-1}.min^{-1})

k_L : constant de Langmuir (L/mg)

k_f : nombre totale des sites d'adsorption

M_0 : masse de charbon active avant séchage (g).

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

m : masse du support (g)

M_E : masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre (g).

n : fonction de la distribution des énergies d'adsorption

q : capacité d'adsorption du support (mg/g)

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g)

qm : la capacité maximale d'adsorption

R_2 : facteur de séparation

S: surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution (m^2/m^3)

t : temps de contact (min)

T : Température (°C) .

V : volume de la solution (L)

Vs : volume de solution (m^3)

W : vitesse d'agitation (tr/min)

Z : nombre atomique

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

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

ρ_r : masse volumique réelle (g /cm^3)

.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

A l'heure actuelle, Les problèmes de pollution prennent de plus en plus des ampleurs alarmantes et ce, suite au rythme spectaculaire des activités industrielles. Les inquiétudes s'intensifient de jour en jour, surtout en termes de contamination des ressources en eau potable. Dans les deux dernières décennies, plusieurs travaux de recherche ont été consacrés à la mise en évidence des principaux polluants risquant d'augmenter la vulnérabilité de ces ressources (les virus, les métaux lourds et les micropolluants…).

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption par charbon active.

Cependant un privilège particulier est accordé ces dernières années à l'utilisation des produits d'origine naturelle. Parmi ces matériaux naturels, les écorces de grenade, Il s'agit de préparer de charbons activés à partir de ces écorces.

Notre étude a été devisée en deux parties théorique et pratique :

La partie théorique : contient troischapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à la présentation des différentes activités industrielles qui génèrent une pollution des eaux par les métaux lourds en général puis par le cadmium et le Fer en particulier. L'effet de pollution sur la santé de l'homme, sur la flore et la faune y est aussi abordé.
- ✓ Le deuxième chapitre donne brièvement quelques notions de base sur l'adsorption.
- ✓ Dans le troisième chapitre, nous présentons un aperçu bibliographique sur les charbons actifs et leurs sources ; les écorces de grenade .

La deuxième partie de ce travail concerne l'étude expérimentale, et elle est basée sur deux chapitres :

- ✓ Le quatrième chapitre porte sur la caractérisation physico-chimique et structurale d'adsorbant utilisé.
- ✓ Le cinquièmechapitreconcerne l'étudeexpérimentale del'adsorption du cadmium et du fer sur le charbon active issu des écorces de grenades, enbasant sur :L'étudecinétiqued'adsorption; L'impact de différents paramètres physiques et chimiques sur les performances sorptionnelles d'adsorbant utilisée et l'étude des isothermes d'adsorption, et sur l'application des modèles de Langmuir et de Freundlich à ce type d'adsorption.

La conclusion générale résume les principaux résultats de ce travail et bien entendu les recommendations nécessaires dans le cas d'une éventuelle pour suite de cette recherche .

CHAPITRE I

POLLUTION DE L'EAU PAR LES METAUX LOURDS ET LEURS TRAITEMENTS

Liste des figures

Figure I.1: Image de cadmium..... **05**

Figure I.2. Image de Fer **..... 09**

Figure I.3 : schéma d'une cellule électrolytique simple..... **13**

Figure I.4 : colonne d'échangeuse d'ions..... **14**

Figure I.5 : Principe de l'osmose inverse..... **15**

Figure I.6 : Configuration type d'un électro dialyseur..... **16**

Figure II.1 : Schéma de l'adsorption physique..... **19**

Figure II.2 : Adsorption chimique..... **20**

Figure II.3 : Diagramme énergétique de l'adsorption..... **21**

Figures II.4 : Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain..... **26**

Figure II.5 : Les étapes de la cinétique d'adsorption..... **29**

Figure II. 6: Représentation des différentes isothermes d'adsorption..... **30**

figure III.1. charbon actif en poudre CAP..... **39**

Figures III.2 : Charbon actif en grain CAG..... **39**

Figures III.3 : Charbon actif extrudé..... **40**

Figures III .4 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique..... **41**

Figure III.5 : structure poreuse du charbon actif..... **44**

Figure III.6: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif..... **46**

Figure IV.1 . four a moufle **49**

LISTE DES FIGURES

Figure IV.2 . Schéma des étapes de fabrication de noir de carbone à partir des écorces de grenade..... **50**

Figure IV.3 : Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur le charbon actif Avant l'adsorption de Fer **55**

Figure IV.4 : Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur charbon actif Après l'adsorption de Fer **56**

Figure V.1. Cinétique d'adsorption de Cd sur le charbon active **60**

Figure V.2. Cinétique d'adsorption de Fe sur le charbon active **61**

Figure V.3. Application du modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Cd^{2+} sur charbon actif..... **63**

Figure V.4. Application du modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Fe^{2+} sur charbon actif **63**

Figure V.5 : Application du modèle du pseudo- seconde ordre pour l'adsorption de Cd^{2+} sur charbon actif **64**

Figure V.6 : Application du modèle du pseudo- seconde ordre pour l'adsorption de Fe^{2+} sur charbon actif **64**

Figure V.7 : Quantité de charbon actif adsorbée de Cd^{2+} et de Fe^{2+} en fonction de la concentration d'adsorbant..... **66**

Figure V.8. Le taux d'élimination de Cd^{2+} et Fe^{2+} en fonction de la concentration **66**

Figure V.9. Evolution du rendement en fonction de la concentration d'adsorbat pour le Cd^{2+} **67**

Figure V.10. Evolution du rendement en fonction de la concentration d'adsorbat pour le Fe^{2+} **68**

Figure V.11. : Influence de la température sur l'adsorption de Cd **69**

Figure V.12. : Influence de la température sur l'adsorption de Fe **70**

Figure V.13. Isotherme d'adsorption de Cadmium..... **71**

Figure V.14. Isotherme d'adsorption de Fer **71**

Figure V.15 : Modélisation des isothermes d'adsorption de Cadmium à température T= 23°C selon le modèle de Langmuir..... **72**

Figure V.16 : Modélisation des isothermes d'adsorption de Fer à température T= 23°C selon le modèle de Langmuir..... **73**

Figure V.17 : Modélisation des isothermes d'adsorption de cadmium à température T= 23°C selon le modèle de Freundlich..... **74**

Figure V.18 : Modélisation des isothermes d'adsorption de Fer à température T= 23°C selon le modèle de Freundlich..... **74**

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Les propriétés chimiques du Cadmium..... **06**

Tableau I.2 : Normes de rejet d'effluent en Algérie..... **11**

Tableau I.3 : Normes de rejet d'effluents chargés en métaux lourds dans les pays de la CEE..... **11**

Tableau II.1 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique..... **21**

Tableau III.1.*:* Texture du charbon actif..... **42**

Tableau IV.1 : Propriétés physico-chimiques de charbon actif de l'écorce de grenade... **54**

Tableaux V.1. les masse molaire des métaux..... **58**

Tableau V.2 : Valeurs de λ max des adsorbats..... **59**

Tableau V.3*:* Paramètres cinétiques de l'adsorption de Cd et Fe sur le charbon actif..... **65**

Tableau V.4 : Les paramètres du modèle de Langmuir pour le Cadmium et le Fer à température ambiante T=23°C..... **73**

Tableau V.5 : Les paramètres du modèle de Freundlich pour le Cadmium et le Fer à température ambiante T=23°C **75**

Tableau V.6 : Paramètres des Modèles d'Adsorption pour Différentes Températures.... **78**

LISTE DES ABREVIATION

ADN : Acide Désoxyribo Nucléique .

Al : Aluminium .

Cd : Le Cadmium .

CdO : L’oxyde de Cadmium .

Cds : Le sulfure de Cadmium .

$CdCl_2$: Le Chlorure de Cadmium .

$CdBr_2$: Le bromure de Cadmium .

$CdSO_4$: Le sulfate de Cadmium .

CEE : Commission européenne environnementale .

CA : Charbon Actif .

CAP : Charbon Actif en Poudre .

CAG : Charbon Actif en Grain .

CEFIC : Conseil Européen de la Fédération de l’Industrie Chimique .

CO_2 : Oxyde de Carbone .

Fe : Le Fer .

$FeSO_4$: Le Sulfate de Fer .

HNO_3 : L’Acide Nitrique .

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

MEA : Membrane Echangeuse d’Anion .

MEC : Membrane Echangeuse de Cation .

Na_2CO_3 : Bicarbonate de Sodium .

Pb : Plomb .

LISTE DES ABRIVIATION

Si : Silicium .

UV : Ultra-violet .

IR : Infra Rouge .

Nomenclature

A : surface spécifique par unité de masse des particules (m^2/g)

b : la constante de Langmuir

C_t : concentration du substrat à l'instant t (mg/L)

C_0 : concentration initiale du substrat (mg/L) à t=0

C_e : c'est la concentration à l'équilibre

C_B : concentration de charbon active, m = 1,5. 10^{+3} g / m^{-3}

d : diamètre du pore (nm)

d_p : diamètre moyen du grain de charbon active, d_p = 0,063 mm

E : le rendement d'élimination des adsorbants (%)

H : humidité (%)

IR : infrarouge

k_1 : concentration de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

k_2 : concentration de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g. mol^{-1}.min^{-1})

k_L : constant de Langmuir (L/mg)

k_f : nombre totale des sites d'adsorption

M_0 : masse de charbon active avant séchage (g).

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

m : masse du support (g)

M_E : masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre (g).

n : fonction de la distribution des énergies d'adsorption

q : capacité d'adsorption du support (mg/g)

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g)

qm : la capacité maximale d'adsorption

R_2 : facteur de séparation

S: surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution (m^2/m^3)

t : temps de contact (min)

T : Température (°C) .

V : volume de la solution (L)

Vs : volume de solution (m^3)

W : vitesse d'agitation (tr/min)

Z : nombre atomique

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

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

ρ_r : masse volumique réelle (g /cm^3)

.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

A l'heure actuelle, Les problèmes de pollution prennent de plus en plus des ampleurs alarmantes et ce, suite au rythme spectaculaire des activités industrielles. Les inquiétudes s'intensifient de jour en jour, surtout en termes de contamination des ressources en eau potable. Dans les deux dernières décennies, plusieurs travaux de recherche ont été consacrés à la mise en évidence des principaux polluants risquant d'augmenter la vulnérabilité de ces ressources (les virus, les métaux lourds et les micropolluants…).

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption par charbon active.

Cependant un privilège particulier est accordé ces dernières années à l'utilisation des produits d'origine naturelle. Parmi ces matériaux naturels, les écorces de grenade, Il s'agit de préparer de charbons activés à partir de ces écorces.

Notre étude a été devisée en deux parties théorique et pratique :

La partie théorique : contient troischapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à la présentation des différentes activités industrielles qui génèrent une pollution des eaux par les métaux lourds en général puis par le cadmium et le Fer en particulier. L'effet de pollution sur la santé de l'homme, sur la flore et la faune y est aussi abordé.
- ✓ Le deuxième chapitre donne brièvement quelques notions de base sur l'adsorption.
- ✓ Dans le troisième chapitre, nous présentons un aperçu bibliographique sur les charbons actifs et leurs sources ; les écorces de grenade .

La deuxième partie de ce travail concerne l'étude expérimentale, et elle est basée sur deux chapitres :

- ✓ Le quatrième chapitre porte sur la caractérisation physico-chimique et structurale d'adsorbant utilisé.
- ✓ Le cinquièmechapitreconcerne l'étudeexpérimentale del'adsorption du cadmium et du fer sur le charbon active issu des écorces de grenades, enbasant sur :L'étudecinétiqued'adsorption; L'impact de différents paramètres physiques et chimiques sur les performances sorptionnelles d'adsorbant utilisée et l'étude des isothermes d'adsorption, et sur l'application des modèles de Langmuir et de Freundlich à ce type d'adsorption.

La conclusion générale résume les principaux résultats de ce travail et bien entendu les recommendations nécessaires dans le cas d'une éventuelle pour suite de cette recherche .

CHAPITRE I

POLLUTION DE L'EAU PAR LES METAUX LOURDS ET LEURS TRAITEMENTS

I.1. INTRODUCTION

La pollution des milieux hydriques par les métaux toxiques peut être une vraie source de risques sanitaires pour l'homme et son environnement. Ainsi, la gestion de ces derniers doit passer par la mise en place de procédés spécifiques [1].

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement . A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. En revanche, à concentration relativement élevée, ils présentent une toxicité plus ou moins forte.

La présence des métaux lourds dans l'environnement est due aux causes naturelles et aux activités humaines. Ces métaux posent un problème particulier, car ils ne sont pas biodégradables. Ils ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est très différent [2].

I.2. DEFINITION

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 [3].

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- ✓Un métal ayant une bonne conductivité de la chaleur et de l'électricité et un pouvoir de refléter la lumière sans la modifier (réflexion métallique).
- ✓Un métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques [4].
- ✓Un métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z = 11).
- ✓Un métal ayant une densité supérieure à 5kg. dm^{-3}.

I.3. LES REJETS MINERALES DANS L'EAU INDUSTRIELLE

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) ont rejeté leurs effluents dans ceux ci. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de station d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées.

L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme [3].

I.4. LA TOXICITE DES METAUX LOURDS

Tout élément est toxique quand il est absorbé en excès par rapport aux capacités d'assimilations de l'organisme [6].

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- ✓ Leur non-dégradabilité.
- ✓ leur toxicité à faible concentration.
- ✓ Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaines trophiques [7].

L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des complexes. La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément, ainsi que de la concentration totale du métal ou de celle du complexe du métal [9].

Leur toxicité constante augmente pour l'organisme ne cesse de s'aggraver : des simples allergies jusqu'à des maladies sévères du système cardiovasculaire ou, ingérés à fortes doses, des modifications neurologiques, voire chez les personnes sensibles, une diminution des performances intellectuelles et du développement physique [10].

I.5. LES METAUX LOURDS

Dans ce qui suit, nous donnons des informations sommaires sur le cadmium et le fer objets de l'application de nos procédés développées dans ce mémoire.

I.5.1. Le Cadmium (Cd)

Le cadmium est un métal blanc argenté, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air. Il a des propriétés physiques proches de celle du zinc. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques. Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux (figure I.1) [11].



Figure I.1: Image de cadmium (Cd) [10].

I.5.1.1. Source de pollution

Les principaux composés du cadmium utilisés dans l'industrie sont l'oxyde (CdO), le sulfure (CdS), le chlorure ($CdCl_2$), le bromure ($CdBr_2$) et le sulfate ($CdSO_4$). La production du cadmium s'est considérablement amplifiée depuis la seconde guerre mondiale. Dans le monde occidental elle s'élevait à 15000 tonnes en 1990.

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. L'ion cadmium est déplacé par le zinc métallique en solution : il est donc plus noble que le zinc. Il s'oxyde très peu à température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre CdO, insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. Il réagit avec les acides et les bases [11].

Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds [12].

Tableau I.1 : Les propriétés chimiques du Cadmium [12].

Numéro atomique	48
Masse spécifique (densité)	8650 Kg/m^3
Masse atomique	112,4 $g.mol^{-1}$
Masse volumique	8,7 $g.cm^{-3}$ à 20°C
Température de fusion	321°C
Température d'ébullition	767°C
Découverte	1817. Son nom vient de la mine de zinc de Kadmos près de Thèbes

I.5.1.2. Effets sur la santé

Le cadmium peut trouver principalement dans la croûte terrestre. Il est toujours présent en combinaison avec du zinc. Il est présent aussi dans l'industrie comme sous-produit inévitable de l'extraction du zinc, du plomb et du cuivre.

Il se trouve dans les pesticides et les engrais, il peut donc pénétrer dans l'environnement par le sol.

L'absorption de cadmium se fait essentiellement par la nourriture. Les aliments qui sont riches en cadmium peuvent augmenter de façon importante les concentrations en cadmium du corps humains.

On peut citer quelques exemples d'aliments riches en cadmium: le foie, les champignons, les moules, les mollusques, les crustacées, la poudre de cacao et les algues séchées.

Les fumées de tabac transportent le cadmium dans les poumons. Le sang le transporte à travers tout le reste du corps où il peut augmenter les effets du cadmium déjà présent du fait d'une alimentation riche en cadmium [13].

D'autres expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux.

Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons. Cela peut même entraîner la mort.

Les autres problèmes que le cadmium peut provoquer sont:

- ✓ Diarrhée, douleurs d'estomac et vomissements importants.
- ✓ Fracture des os .
- ✓ Echec de reproduction et même, probablement, infertilité .
- ✓ Problèmes au système nerveux central .
- ✓ Problèmes au niveau du système immunitaire .
- ✓ Désordre psychologique .
- ✓ Probablement altération de l'ADN ou développement de cancer [11].
- ✓ Oxydes, chlorures, sulfates et sulfures de cadmium sont classés cancérigènes (cancer observé sur des expérimentations animales)[2].

I.5.1.3. Effets sur l'environnement [14]

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 , il 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. 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.

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 sensibles 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 [14].

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 [11].

I.5.2. Le Fer (Fe)

Le fer est un élément chimique, de symbole (Fe) et de numéro atomique « 26 ». Le noyau de l'atome de fer est l'isotope 56 le plus stable de tous les éléments chimiques, car il possède l'énergie de liaison par nucléon la plus élevée [15]. Très répandu, le fer se classe au 4^{éme}rang des éléments de la croûte terrestre. Il est largement utilisé dans la métallurgie et ses utilisations secondaires dans la chimie sont très variées.



Figure I.2 : Image de Fer(Fe)[15].

I.5.2.1. Sources de pollution

On peut trouver le fer dans :

- ✓ Les eaux de surface : peuvent contenir jusqu'à quelques mg/L de fer ayant pour origine la lixiviation des terrains traversés ou les pollutions industrielles.
- ✓ Les eaux de distribution : il provient le plus souvent de la corrosion des conduites d'amenées ou de l'emploi de sels de fer pour les traitements de coagulation-floculation, en particulier dans le cas d'une mauvaise maîtrise des opérations.
- ✓ Les eaux de sondage.
- ✓ Les eaux minérales et principalement les eaux thermo minérales peuvent en contenir plus de 10 mg/L.

I.5.2.2. Les effets sur la sante

On peut trouver le fer dans la viande, les produits complets (pain...), les pommes de terre et les légumes. Le corps humain absorbe le fer des produits animaux plus vite que le fer provenant des plantes. Le fer est une part importante de l'hémoglobine: c'est l'agent coloration rouge du sang qui transporte l'oxygène dans notre corps.

L'inhalation chronique de concentrations excessives de vapeurs d'oxyde de fer peut avoir comme conséquence le développement d'une pneumoconiose bénigne, appelé la sidérose, qui est observable lorsqu'il y a changement de rayon X. Les fonctions des poumons ne sont pas affaiblies avec la sidérose. L'inhalation de concentrations excessives d'oxyde de fer peut augmenter le risque de développement de cancer du poumon, particulièrement pour les ouvriers exposés.

I.5.2.3. Effets 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.

I.6. LES NORMES ET REGLEMENTATION [16]

L'industrialisation des pays développés et le développement multiple des unités de production, qui rejettent des déchets sous forme solides, liquides ou gazeux souvent nocifs à l'environnement. Cette fin de siècle a été marqué sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industrialisés ; l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement. Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels.

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 2003 [17]a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit:

Tableau I.2 : Normes de rejet d'effluent en Algérie [17]**.**

Métal	Al	Cd	Cr(III)	Cr(IV)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Conc (mg/l)	5	0.2	0.3	0.1	5	1	0.01	5	1	3	5

En 1985, la CEE a adopté un texte recommandant des concentrations maximales admissible dans les effluents des industries de traitement de surface, et applicables à la plupart des industries rejetant des métaux lourds (tableau I.3). Cependant une importante variabilité existe encore entre les pays européens, présentés [18].

Tableau I.3 : Normes de rejet d'effluents chargés en métaux lourds dans les pays de la CEE [18].

métal	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sn	Cr	Hg	Normes
Conc (mg/l)	5	2	5	5	0.2	1	5	2	3	0.05	CEE
	5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	5	2	0.5	0.05	France
	2	2	3	5	1	1	2	-	2	0.1	Belgique
	3	0.5	0.5	1	0.2	0.5	3	1	0.5	-	Allemagne
	1	1	2	2	1	1	10	-	2	0.1	Suisse

En conclusion, la pollution doit être traitée à sa source, si possible par des mesures préventives : prédire, prévenir, traiter, contrôler et développer, ces mesures sont des actions nécessaires à une lutte efficace contre la pollution, surtout qu'elles permettent parfois des gains sensibles de productivité.

I.7. TECHNIQUES D'ELIMINATION DES METAUX LOURDS

I.7.1. Introduction

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement des effluents contenants des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une technique de Dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients.

Nous pouvons distinguer plusieurs types de procédés de traitement :

I.7.2. Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre). L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydoréduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes [3].

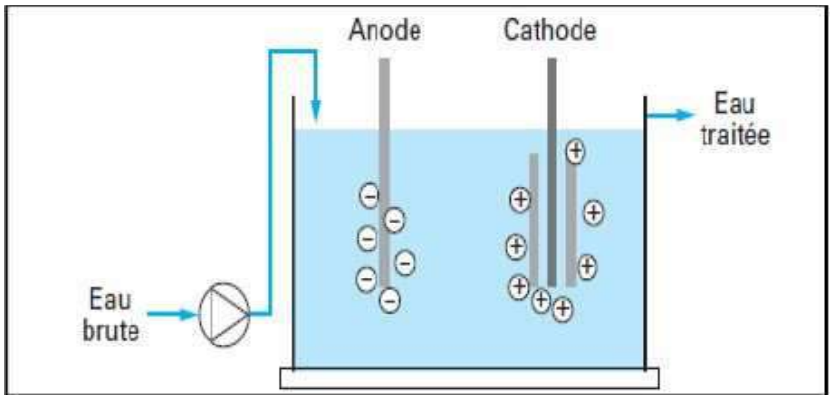


Figure I.3 : schéma d'une cellule électrolytique simple [19].

I.7.3. Précipitation

La précipitation chimique est efficace et de loin le procédé le plus largement utilisé dans l'industrie, car il est relativement simple et peu couteux à exploiter. Dans les procèdes de précipitation, les produits chimique réagissent avec les ions de métaux lourds pour former les précipites insoluble.

La formation des précipites peut être séparée de l'eau par sédimentation ou filtration. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de sulfates ou de phosphates [20,21].

I.7.4. Echange d'ion

L'échange d'ions est un procédé de séparation très utilisé dans les ateliers du traitement de surface, d'une part pour le recyclage des matières premières et d'autre part pour contrôler la pollution aqueuse. Outre le recyclage de l'eau, le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds de solutions dilués en une solution métallique concentrée plus apte à un recyclage que le sont les boues. La mise en place du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet donc de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté [22].

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants [23].

De nombreuses applications existent industriellement [21]: dont les principaux se résument dans :

- ✓ l'adoucissement.
- ✓ la déminéralisation.
- ✓ le traitement d'effluents (traitement de surfaces, galvanoplastie…).

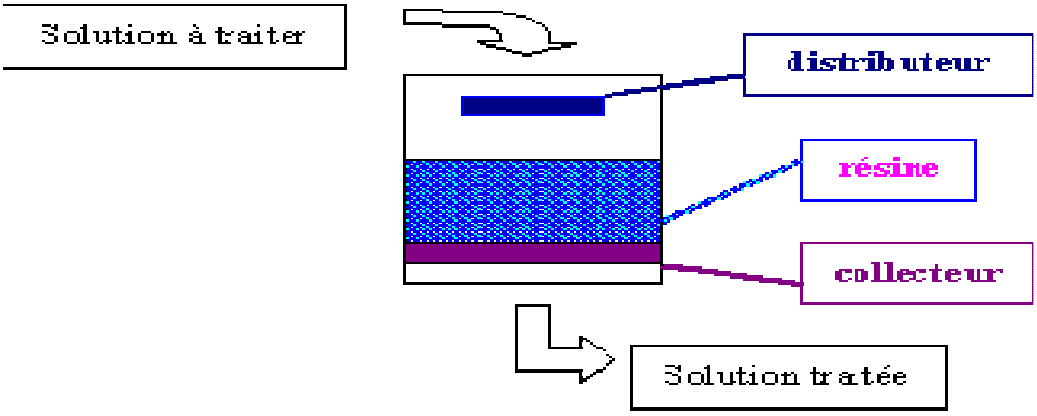


Figure I.4 : colonne d'échangeuse d'ions [24].

I.7.5. Adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide.

Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [24].

Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

L'adsorption consiste à fixer par voie chimique ou physique le micropolluant à la surface ou à l'intérieur des pores d'un matériau. Les charbons actifs, très utilisés pour éliminer les molécules organiques ,ils sont peu efficaces pour la rétention des métaux [25].

I.7.6. Osmose inverse

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression [26].

C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires [27].

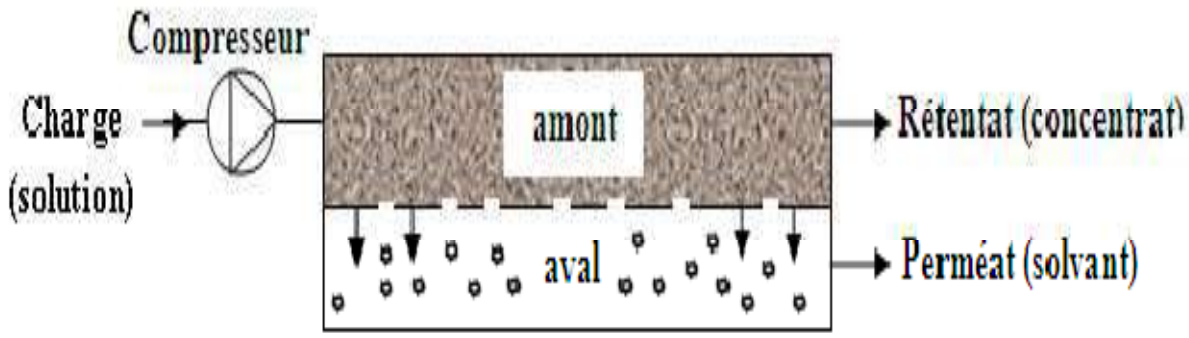


Figure I.5 : Principe de l'osmose inverse [3].

I.7.7. Electrodialyse

L'électrodialyse est un procédé de séparation électro membranaire qui permet en appliquant un champ électrique comme force d'entraînement, d'extraire des ions à travers les membranes chargées d'une solution à l'autre. Les membranes sont réellement de deux types, une membrane échangeuse d'anions (MEA), et une autre de cations (MEC).

Ce processus a été largement répandu pour la production de l'eau potable, le traitement des effluents industriels et les eaux résiduaires [21].

La figure (I. 6) schématise la configuration d'un tel électro dialyseur.

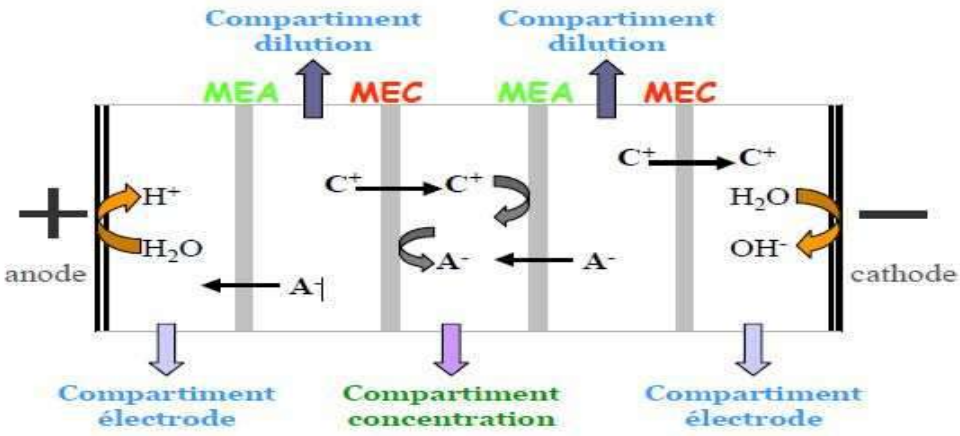


Figure I.6: Configuration type d'un électro dialyseur [28].

I.7.8. Procédés biologiques

Les méthodes biologiques de récupération de métaux, appelé biosorption, reproduisent les phénomènes d'autoépuration existant dans la nature.

Les bactéries sont les acteurs fondamentaux de la dégradation directe ou indirecte et de l'immobilisation des polluants minéraux, ainsi que de la remobilisation des molécules toxiques ou indésirables[29].

I. 8. CONCLUSION

Les métaux lourds se trouvent naturellement dans l'environnement, ils ont pour origine les ressources minières, volcaniques etc. Du fait de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes pour les différentes activités humaines, les métaux lourds, sont utilisés dans divers secteurs de production comme par exemple la fabrication de générateurs électriques, textiles, carburants, verre etc. Ces éléments lourds issus de leurs milieux naturels, sont modifiés chimiquement en solution aqueuse ; ils peuvent subir des oxydoréductions, devenir solubles ou pas selon leurs concentrations et même changer de forme selon le pH.

Ce changement de forme ou d'espèce du métal peut engendrer des toxicités irréversibles néfastes pour le milieu aqueux voire pour l'écosystème tout entier.

Les faibles concentrations exigées par les instances internationales (de l'ordre du microgramme) justifient leurs impacts négatifs sur l'environnement. C'est pourquoi beaucoup de techniques de traitement sont appliqués depuis longtemps, il a été cité dans ce chapitre la précipitation chimique, la filtration, les procédés biologiques etc.

La technique d'adsorption adoptée dans cette étude pour l'élimination de ces métaux et bien d'autres est développée dans le chapitre suivant [2].

CHAPITRE II

GENETALITE SUR L'ADSORPTION

II. 1. HISTORIQUE

Les phénomènes d'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785. La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre, pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. C'est au début du 20ème siècle que les techniques d'adsorption se sont développées, grâce aux connaissances scientifiques accumulées dans ce domaine.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [30].

Le procède 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 [3].

II. 2. DEFINITION

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz [31].

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface [32]. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention [31].

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement [33].

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe, adsorbat [34]**.**

Les principaux avantages de la technologie de l'adsorption sont son efficacité dans la réduction de la concentration d'ions de métaux lourds à des niveaux très faibles et l'utilisation de matériaux biosorbants peu coûteux [35].

II.3. LES TYPES D'ADSORPTION

L'adsorption est divisée en deux types :

II.3.1. L'adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique ou l'adsorption de Van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée [36].

Dans le cas de physisorption l'énergie d'interaction mise on jeu est faible (jusqu'à 50 kJ). Il n'ya pas de formation de liaison [37].

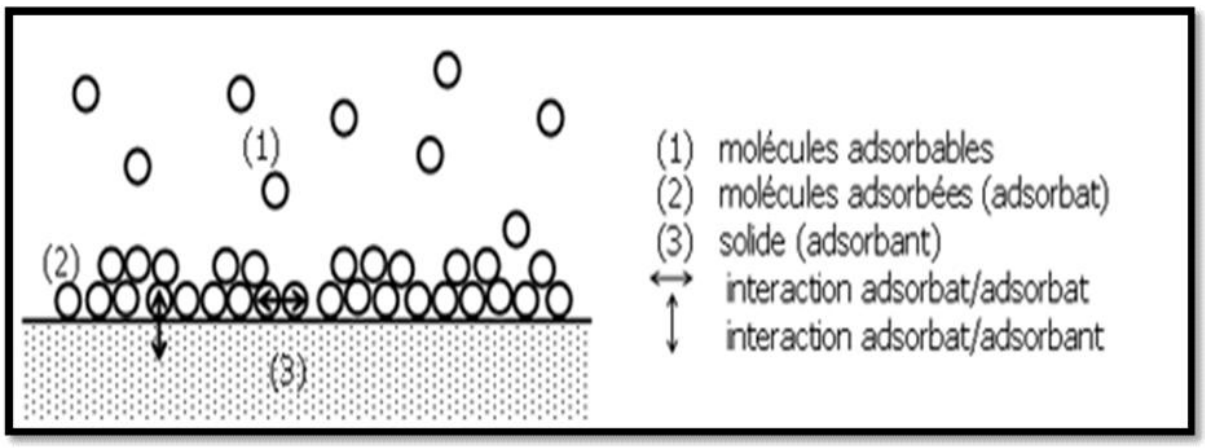


Figure II.1 : Schéma de l'adsorption physique [3].

II.3.2 .L' adsorption chimique ou chimisorption

Dans ce type d'adsorption les énergies d'interaction sont élevées (de 40 kJ à 400 kJ) et s'accompagnement de la formation d'une liaison [37]. L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert D'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y alors formation d'un compose chimique a la surface de l'adsorbant [36].

Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes [38].

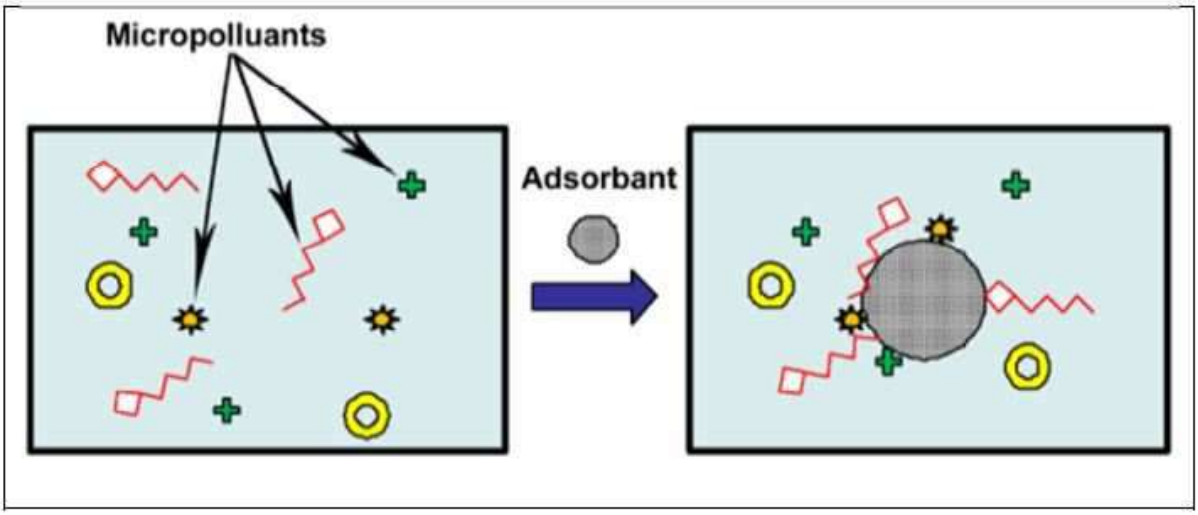


Figure II.2 : Adsorption chimique. [39]

II.3.3. Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique

L'adsorption physique est un phénomène spontané (Figure II.3), toujours exothermique; le déplacement de l'équilibre (dans le sens de l'adsorption) est favorisé aux basses températures. Les forces d'interaction mises en jeu sont de l'ordre de 30 à 40 kJ/mol; ce sont des forces de types Van der Waals, des forces polaires résultant d'un champ électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface [40].

L'adsorption chimique est généralement un phénomène activé. La courbe $\varphi_0 = f(r)$ passe d'abord par un maximum (Figure II.3) ce qui implique une énergie d'activation Ea. La chimisorption est en réalité beaucoup plus proche d'une réaction chimique. Les molécules adsorbées chimiquement sont fortement liées au solide par des forces d'interaction variant entre 80 et 800 kJ/mol [39].

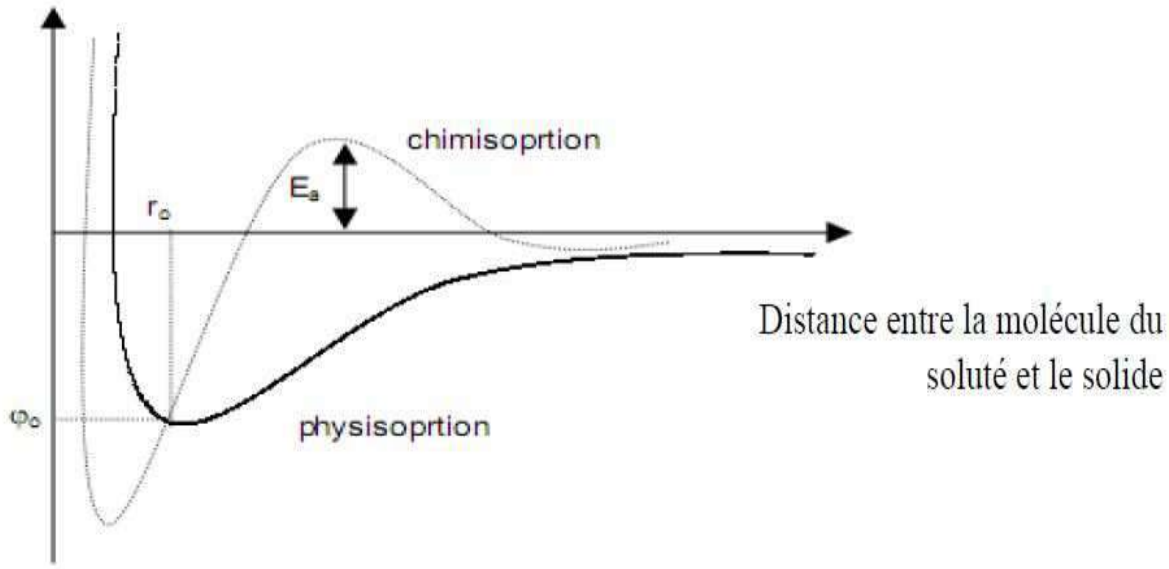


Figure II.3 : Diagramme énergétique de l'adsorption [39].

Le tableau suivant regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique :

Tableau II.1 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique [41].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5kcal /mol environ	10kcal /mol environ
Liaisons	Physique : Wan der Waals	chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

II.4. L'ADSORBANT

II.4.1. Caractère et propriétés d'un adsorbant

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, Tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m^2/g, atteignant même quelques milliers de m^2/g [42].

La plus grande partie de la surface adsorbant est située dans les pores, certaines molécules ne peuvent être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur grosseur.

On définit selon la nomenclature IUPAC les différentes classes de pores suivantes :

- ✓ Macropores : d pore > 50 nm
- ✓ Mésopores : 2 nm < d pore < 50 nm
- ✓ Micropores : d pore < 2 nm [40].

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs qui sont relatifs aux propriétés Physico-chimiques absorbant (charbon), et ainsi que l'adsorbat les conditions extérieures.

❖ ***Les facteurs liés à l'adsorbant***

- ✓ La granulométrie influence la cinétique d'adsorption ainsi que l'accessibilité aux pores.
- ✓ L'indice d'iode est un indicateur global de la capacité d'adsorption vis-à-vis des petites molécules. Il s'agit de la masse de diode (en g) capable de se fixer sur les instaurations de 100g de matière. Plus il est élevé, plus grande sera la capacité du charbon.

❖ ***Les facteurs liés à l'adsorbat***

- ✓ La solubilité est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.
- ✓ L'augmentation de la masse moléculaire accroit la capacité d'adsorption. Cependant, si elle devient trop grosse, elle n'a plus accès aux micropores, donc cela va diminuer le nombre de sites possibles de façon conséquente.
- ✓ La structure de la molécule influence sa capacité d'adsorption. Plus une molécule se rapproche d'une structure symétrique ou coplanaire, plus elle sera adsorbable. De même pour la répartition des charges de façon homogène, par opposition aux molécules dont la charge est concentrée sur un atome.

❖ ***Les facteurs extérieurs***

- ✓ Etant donné que le phénomène d'adsorption est exothermique, l'augmentation de la température entraine la diminution de la capacité d'adsorption.
- ✓ La présence de plusieurs molécules dans une solution va induire une compétition entre celles-ci. En eau naturelle, la compétition est importante entre les

micropolluants (concentration maximum de quelques µg /L) et la matière organique naturelle (concentration de l'ordre du mg/L). Par conséquent, leur concentration respective désavantage les micropolluants présents dans l'eau. De plus, la matière organique occupe les macrospores (plus de 50nm de diamètre) du charbon du fait de leur grande taille. Cette position entraine la diminution du nombre de sites d'adsorptions accessibles aux plus petites molécules (pesticides). La matrice organique a donc pour effet de diminuer la surface spécifique du charbon [43].

II.4.2. Principaux types d'adsorbants

Selon la classification de l'IUPAC Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants :

II.4.2.1. charbon actif

Le charbon actif est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle.

C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignite, et en général tout composé organique, suivi d'une oxydation à haute température par le dioxyde de carbone ou par la vapeur d'eau (un mode de préparation alternatif, par activation chimique, existe également) [44] .

II.4.2.2. zéolithes

Une étude de Leppert (1990) a révélé que les zéolites, en particulier la clinoptilolite, présentent une forte résistance au Pb et à d'autres métaux lourds. Les zéolites sont des minéraux silicatés naturels, qui peuvent également être produits par synthèse.

La clinoptilolite est probablement la plus abondante de plus de 40 espèces de zéolithes naturelles. Les dépôts de ce minéral se produisent en abondance dans l'ouest des États-Unis, ce qui le rend facilement accessible et peu coûteux. Les propriétés d'adsorption des zéolites résultent de leurs capacités d'échange d'ions.

La structure tridimensionnelle de la zéolite possède de grands canaux contenant des sites chargés négativement résultant du remplacement Al_3^+ de Si_4^+ dans les tétraèdres.

Le sodium, le calcium, le potassium et d'autres ions échangeables chargés positivement occupent les canaux dans la structure, et peuvent être remplacés des métaux lourds [45].

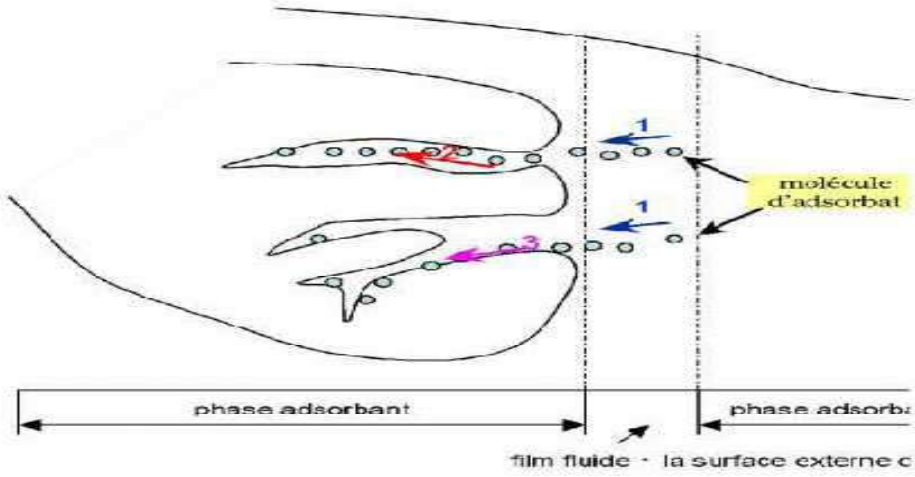
II.4.2.3. Argile

Plusieurs recherches et travaux scientifiques sont orientés vers le développement de, procédés de traitement de faible coût en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux par l'utilisation des matériaux naturelles tels que les argiles qui sont caractérisés par une importante surface spécifique, une excellente propriété d'échanges de cations, une large disponibilité dans la nature et ils sont capables d'éliminer simultanément les polluants organiques et inorganiques [46, 47].

II.5. DESCRIPTIONS DU MECANISME D'ADSORPTION

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale : [48]

- ✓ **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
  Le transfert de matière externe dépond des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- ✓ **Diffusion interne** : les particules de fluide pénètrent à l'intérieure des pores. Elle dépend du gradient de contraction du soluté.
- ✓ **Diffusion de surface** : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores [49].



Figures II.4 : Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [30].

II .6. CINETIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps [40].

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [50].

II.6.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée.

Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc.…) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc.…).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [51] :

$$q_e = (C0 - C_t) * V / m \qquad (II.1)$$

Sachant que :

q_e: Capacité d'adsorption du support (mg .g^{-1}).

C_o : Concentration initiale du substrat (mg .L^{-1}) à t = 0.

C_t : Concentration du substrat (mg .L^{-1}) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g) [51].

II.6.2. Le taux d'élimination

Le taux d'élimination ou le rendement d'élimination des adsorbats pour chaque temps de contact a été calculé selon l'équation :

$$E = (C0 - C_t) * 100 / C_0 \qquad (II.2)$$

Ou :

E : le rendement d'élimination des adsorbats (%).

C_o : Concentration initiale du substrat (mg .L^{-1}) à t = 0.

C_t : Concentration du substrat (mg .L^{-1}) à l'instant t du processus d'adsorption [52].

II.6.3. Les Modèles cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquide sont [50] :

II.6.3.1. 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 qe et la quantité qt adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [53].

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [54]. La loi de vitesse s'écrit :

$$dq_t / d_t = K_1 (q_e - q_t) \qquad (II.3)$$

Avec :

qe: Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g)

t : Temps de contact (min)

k_1: Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

L'intégration de l'équation (II.3) donne :

$$\log (qe - qt) = \log qe - K_1 t \qquad (II.4)$$

II.6.3.2. Modèle 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 [55]. Le modèle du pseudo-second ordre (II.5) 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 :

$$dq/dt = K_2 (qe - qt)^2 \qquad (II.5)$$

L'intégration de l'équation (II.5) donne :

$$t / (qe-qt) = 1/qe + K_2 * t \qquad (II.6)$$

Avec :

k_2: Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($g.\ mol^{-1}.min^{-1}$).

qe : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

II.6.4. Mécanisme de transport

Du point de vue cinétique, les adsorbants peuvent être divisés en deux catégories :

- ✓ les adsorbants homogènes dont la structure poreuse est homogène sur toute l'échelle d'un grain.
- ✓ les adsorbants hétérogènes à double porosité (micro et macropores) issus de l'agglomération de cristaux ou des microparticules.

Les gels de silice, les alumines activées et la plupart des charbons actifs font partie de la première catégorie alors que les zéolites et les tamis moléculaires carbonés font partie de la deuxième catégorie [40].

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support.

La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes.

Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure (II.5), fait intervenir les étapes suivantes [56]:

1ère étape : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.

2ème étape : Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.

3ème étape : Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.

3a : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.

3b : A l'état libre, par diffusion de pore.

4ème étape : adsorption dans un micropore. Etape très rapide.

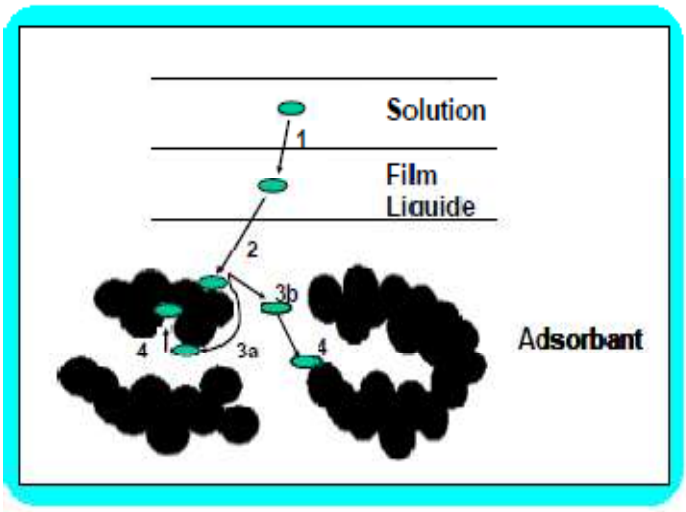


Figure II.5 : Les étapes de la cinétique d'adsorption [56].

II.6.5. Facteurs influençant la cinétique d'adsorption

La vitesse d'adsorption est d'autant plus grande que :

- ✓ La concentration du soluté est élevée,
- ✓ La granulométrie de l'adsorbant est faible,
- ✓ La surface spécifique de l'adsorbant est élevée,
- ✓ La taille des molécules adsorbables est faible.

Certains facteurs accélèrent la cinétique de la diffusion extraparticulaire comme l'agitation et la concentration du soluté.

D'autres facteurs accélèrent la diffusion intraparticulaire et la cinétique de fixation comme la faible taille des particules et la grande affinité du soluté pour l'adsorbant [40].

II.7. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse) [57].

II.7.1. Différents types d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été classées par GILES en quatre principales classes : C, S, L et H, pour différents solutés à solubilité limitée (Figure II.6) [40].

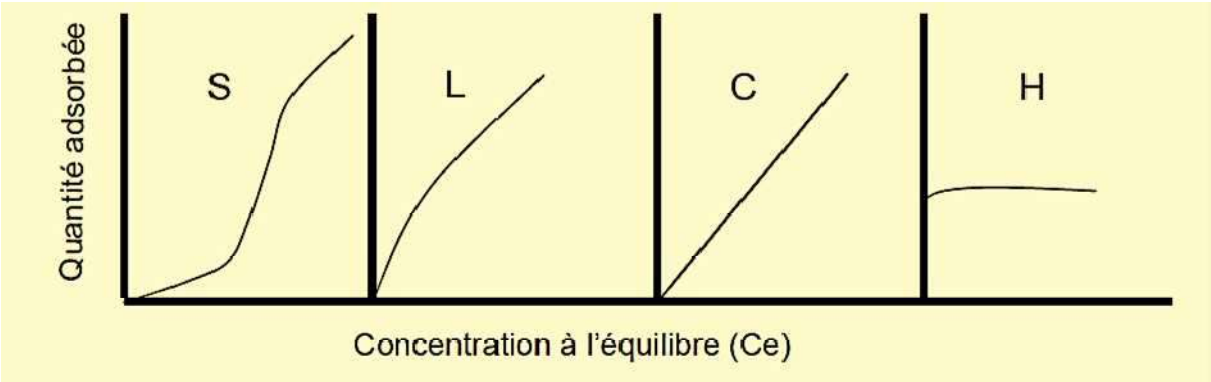


Figure II. 6: Représentation des différentes isothermes d'adsorption [51].

- ✓ Type C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [58].

- ✓ Type S

Lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif; les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale ce qui donne une couche adsorbée verticalement.

- ✓ Type L

Les courbes de type L (dites de Langmuir) sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement est rencontré dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

- ✓ Type H (haute affinité) [40]

S'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échange d'ions. L'adsorption initiale du soluté dans les pores, produit vraisemblablement, une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer.

II.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

II.7.2.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, repose sur les hypothèses ci-dessous.

a) Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du solide,

b) Chacun des sites peut adsorber une seule molécule, et par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée,

c) Chacun de ces sites à la même affinité pour un certain soluté (surface d'adsorption énergétiquement homogène).

d) Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles [59]. Langmuir propose le modèle suivant :

$$Ce/qe = (1/q_m)\, Ce + 1 / (q_m * b) \qquad (II.7)$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir selon Scatchard donne :

$$1/qe = (1/qm*b)*(1/Ce) + 1/qm \qquad (II.8)$$

Où:

b : la constante de Langmuir.

q_m: La capacité maximale d'adsorption.

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en traçant **1/qe** en fonction de **1/Ce**.

II.7.2.2. Modèle de Freundlich [60]

Cette relation établie pour l'adsorption des gaz a été, et est encore, très utilisée pour décrire l'adsorption des solutés sur des solides. Elle est destinée à décrire l'adsorption sur les surfaces hétérogènes en considérant qu'elle résulte de l'adsorption sur un grand nombre de petites surfaces homogènes décrites, quant à elles, par la relation de Langmuir.
Elle s'écrit:

$$qe = K_f\, (Ce)^{1/n} \qquad (II.9)$$

Avec n >1 où

qe : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

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

K_f et **n** sont deux coefficients dont la signification n'est pas immédiatement accessible, indiquant simplement que **K_f** dépend du nombre total des sites d'adsorption et que **n** est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption.

L'application de cette formulation se fait par passage au logarithme :

$$\ln qe = \ln K_f + (1/n) \ln Ce \qquad (II.10)$$

La représentation graphique de ($\ln q_{e)}$ en fonction de (ln Ce) devrait être une droite.

II.8. FACTEURS INFLUENCANT A L'ADSORPTION

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants :

II.8.1-Température

La quantité adsorbée a l'équilibre augmente quant la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures [3].

II.8.2. pH

Le pH est un facteur important dans tout étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption [49].

II.8.3. Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber ;
- De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- De sa solubilité : moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- De sa concentration.

II.8.4. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

- ✓ ***La surface spécifique***

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée a l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

- ***La structure de l'adsorbant***

L'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inferieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce compose sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.
La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du Processus d'adsorption .

- ***La polarité***

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat [3].

II.9. APPLICATION DE L'ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines: Celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agisse toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent:

- La décoloration des jus sucrés;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique)
- La dessiccation des produits organiques industriels [3].

II.10. 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 différents types d'isotherme d’adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes.

Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répondus, on trouve les charbons actifs.

CHAPITRE III

DESCRIPTION ET PROPRIETE DE BIOMATERIAUX

III.1. INTRODUCTION

Le carbone activé (CA) a été trouvé l'adsorbant le plus prometteur et largement utilisé dans le contrôle de la pollution des eaux usées dans le monde entier et a été utilisé avec succès pour éliminer divers types de polluants.

L'adsorption sur CA est mise en évidence lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques ou non, susceptibles de perturber l'environnement immédiat [61].

Le charbon non traité n'a pas de propriétés adsorbants particulières vis-à-vis de certains composés pouvant polluer les eaux. Par contre en subissant un traitement adapté, les fonctionnalisations acquises par le CA lui octroient de nouvelles propriétés de rétention ciblée. De là, la dénomination de « charbon actif » prend tout son sens [62].

Cependant, le coût élevé du capital et de la régénération du charbon actif limite ses applications à grande échelle pour l'élimination des métaux et d'autres polluants aquatiques, ce qui a incité les chercheurs à rechercher des adsorbants alternatifs peu coûteux [63].

III.2. DEFINITION DE CHARBON ACTIF

Le conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (C.E.F.I.C) donne la définition suivante pour les charbons actifs : « Ce sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne ; Ces matériaux issus d'un procédés industriel peuvent adsorber une large variété de substances, c'est-à-dire qu'ils sont capables de fixer des molécules sur une surface interne ; Ils sont en conséquence appelés adsorbants » [64].

III.3. PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale ou minérale *[65]*.

Deux étapes sont nécessaires lors de leur fabrication :

III.3.1. La pyrolyse (Carbonisation)

La pyrolyse est une étape nécessaire pour transformer la matière en carbone. Le charbon issu de la matière organique d'origine végétale est très caractéristique : c'est une matière fibreuse qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par la matière organique. Pour autre transformée en charbon activé, la matière organique d'origine végétale doit être débarrassée de tous ces pores. Pour cela, on chauffe à de très haute température entre 400 et 1000°C [65].

Cette étape permet l'élimination d'une partie des hétéro éléments (eau, oxygène, azote) sous forme de gaz, ainsi que la formation préliminaire d'une structure poreuse [37].

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation [66].

III.3.2. Activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume poreux et en élargissant le diamètre des pores créent lors de la carbonisation. L'activation sert à accroître le nombre de sites actifs nécessaires à l'adsorption [67].

Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique.

III.3.2.1. Activation physique

L'activation physique permet, grâce à l'action d'un oxydant (eau, oxygène, air, dioxyde de carbone…) à haute température (750°C-1000°C), de développer la structure microporeuse en éliminant les résidus de la carbonisation contenus dans les micropores [68].

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 [3].

III.3.2.2. 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 ,acide nitrique , sulfure de potassium, chlorure de zinc (interdit pour les applications agroalimentaires), sels de cuivre, potasse..... [3].

Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la méso porosité par élargissement du diamètre des pores. Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400°C et 800°C, lavé et séché [29].

III.4. DIFFERENTES FORMES DE CHARBON ACTIF

L'utilisation du charbon actif est de plus en plus variée (purification, dépollution, décoloration, désodorisation, récupération, catalyse, protection, extraction…). A la diversité des applications répond la diversité des charbons actifs. En fonction des contextes d'applications envisagées et de la granulométrie, on distingue : les charbons actifs en poudre(CAP), les charbons actifs en grains (CAG) [69].

III.4.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Les charbons actifs en poudre comme présentée dans la Figures III.1 présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre situé entre 15 et 25 μm. Ils ont une large surface externe et faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide

Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les sucres et de nombreux autres liquides organiques [70].

La mise en œuvre du CAP est simple et nécessite des couts d'investissement assez faibles. Toutefois, son utilisation de façon continue et à des taux importants peut entrainer des couts d'exploitation élevés [37].



Figure III.1 : charbon actif en poudre CAP [37].

III.4.2. Charbon actif en grains (CAG)

La forme de charbons actifs granulaire est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [70].

Les filtres à CAG peuvent être installés [37]. Soit à la place des filtres à sable : <<filtration sur CAG en premier étage>> (rôles simultanés de clarification et d'affinage) ; soit après une filtration rapide sur sable : <<filtration sur CAG en deuxième étage >> (rôles d'affinage principalement, de beaucoup préférable pour l'efficacité et la durée de vie du charbon).



Figures III.2 : Charbon actif en grain CAG [37].

III.4.3. Le charbon actif extrudé (CA extrudé)

Le charbon actif extrudé comme présentée dans Figures III.3 est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8mm à 5mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse a cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [30].

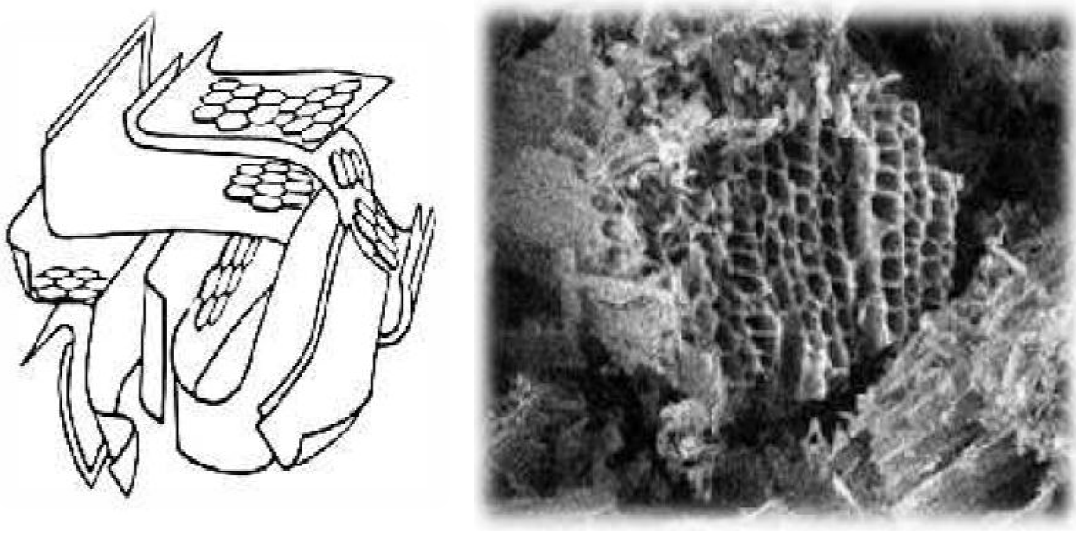


Figures III.3 : Charbon actif extrudé [30].

III.5. STRUCTURE CHIMIQUE A LA SURFACE DU CHARBON ACTIF

III.5.1. Microstructures du charbon actif

Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (Figure III-4) [29].



Figures III .4 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique [29]

III.5.2. Les fonctions de surfaces

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupement cycliques ou fonctions de surface générées au cours de l'activation en présence d'air ou d'agent oxydant.

Ces fonctions sont principalement des groupements oxygénés, mais l'activation peut aussi former des groupements azotés, soufrés ou halogénés. Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution [29].

III.6. LA TEXTURE DU CHARBON ACTIF

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores [30]. IL s'agit des:

- ✓ **Macrospores :** montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- ✓ **Mésopores :** montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption.

✓ **Micropores :** leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption. Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.

Tableau III.1 : Texture du charbon actif [29]

Types de pores	Rayon moyen	Rayon maximale	Volume (ml /g)	surface (m^2/g)
Macrospores	>500-1000 Å	20000 Å	0.5 à 2	0.5 à 2
Mésopores	18-20 à 500- 1000 Å	1000 Å	0.02 à 0.1	25-75 (5 %)
micropores	>18-20 Å	20 Å	0.15 à 0.5	475 à 1425 (95 %)

III.7. CARACTERISTIQUES DE SURFACE D'UN CHARBON ACTIVE

La capacité d'adsorption des charbons est évaluée à partir de certains paramètres intrinsèques. Ce sont en général la teneur en cendre, les groupes fonctionnels à la surface, la porosité et la surface spécifique.

III.7.1. Taux de cendre

La cendre est le résidu issu de la combustion complète du charbon. Elle est constituée principalement de matières minérales comme la silice, l'aluminium, le fer, le magnésium et le calcium. La présence de cendre dans le charbon actif n'est pas désirable pour sa qualité et est considérée comme une impureté. Le taux de cendre est obtenu par combustion à des températures allant de 650°C à 1000°C, correspondant à l'oxydation

totale de la matière organique en CO_2 et H_2O (jusqu'à ce que la masse n'évolue plus) il ne reste donc plus que des composés inorganiques [71].

III.7.2. Les fonctions de surface (groupements de surface)

On trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés présents à la surface du charbon et liés à l'origine et à la méthode de fabrication du charbon actif. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement.

- ✓ Les charbons possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique [72].
- ✓ La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solutions aqueuses, par des charbons activés [68].
- ✓ Le caractère acide et/ou basique de la surface d'un charbon active est étudié par une variété de techniques [73,74].
- ✓ La nature des groupements fonctionnels ainsi que les propriétés qui en découlent (acidité, basicité, polarité) sont dépendantes de la composition du précurseur et du processus de fabrication (carbonisation et activation). Ces groupements sont de trois sortes : acides, basique ou neutre. Les plus fréquemment identifiés sont les groupements acides [75].

  Les processus d'oxydation augmentent la concentration en surface de ces groupes chimiques [76,77]. Les groupes fonctionnels basiques de surface sont moins connus [78].

III.7.3. Classification selon la porosité

Les CA sont des matériaux très poreux pouvant posséder trois types des pores selon leur dimension. La gamme de porosité est usuellement décrite selon les définitions de l'IUPAC par trois domaines distincts selon la largeur des pores. Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (Figure III.5). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores [69].

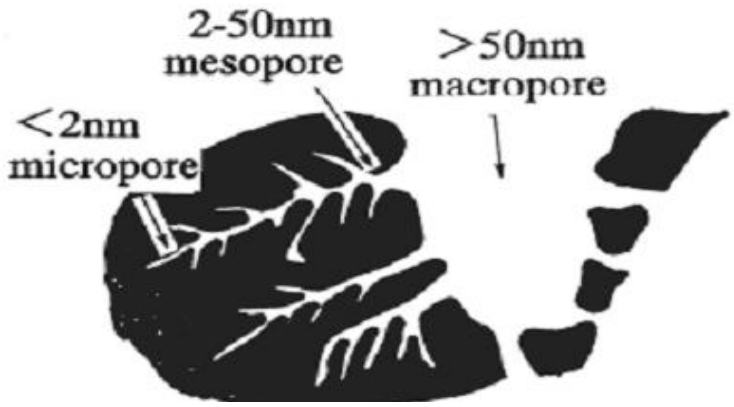


Figure III.5 : structure poreuse du charbon actif.

III.7.4.La surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 $m^2.g^{-1.}$ Notons que ce sont essentiellement les micro et mésopores qui créent de la surface. La surface spécifique dépend directement de la porosité ; plus la microporosité est grande plus la surface spécifique est importante [68].

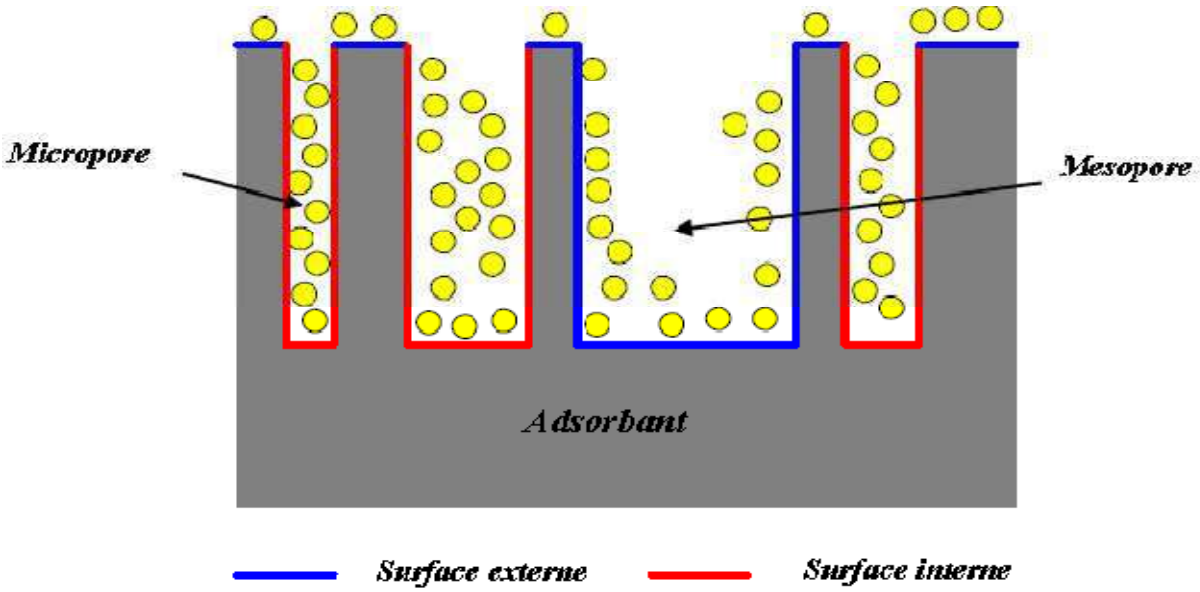


Figure III.6: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif

III.8. INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DU CHARBON ACTIF SUR L'ADSORPTION

Dans le cas des charbons actifs, l'adsorption en surface est très rapide. Si la vitesse de la phase fluide est suffisamment élevée, la vitesse globale d'adsorption est alors limitée par l'étape de diffusion interne (dans les pores et/ou de surface).

Ce phénomène permet d'expliquer l'influence de la taille des particules sur la dynamique de l'adsorption. Plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide. La capacité d'adsorption dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées.

Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux ; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses [79].

III.9. LES APPLICATIONS DU CHARBON ACTIF

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines :

- ✓ Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous ou non dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle) : exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- ✓ Le traitement des eaux résiduelles industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- ✓ La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales…) [68,70].

III.10. EXEMPLE DE PREPARATION DU CHARBON ACTIF A PARTIR DES ECORCES DE GRENADE

La grenade, que l'on appelle parfois **pomme grenade**, est un fruit rond dont le nom signifie « abondant en grains. » Sa peau est épaisse, lisse et bien brillante. Lorsqu'on ouvre le fruit, on trouve un grand nombre de grains juteux qui contiennent chacun un pépin.

Le grenadier serait originaire d'Iran et d'Afghanistan, où il croît de façon spontané depuis plus de 4000 ans.

- ✓ Nom scientifique : Punica granatum
- ✓ Nom arabe : الرمان
- ✓ Nom français : grenadier
- ✓ Nom anglais : pomegranate ou Pome Granate.

En Algérie il existe 14 variétés homologuées de grenadier, parmi elles, seulement 4 variétés sont réellement utilisées. Selon l'Institut National de la recherche Agronomique d'Algérie, plusieurs sortes de grenadier sont signalées dans des petits jardins et vergers dans le payé. [80]. Environ 50% du poids total de la grenade correspond à l'écorce et aux membranes blanches [81].

III.11. CONCLUSION

La principale application du charbon actif est la purification. C'est la vaste structure poreuse de la matrice charbonneuse qui assure l'adsorption; par le charbon actif; des produits contaminants indésirables des liquides et des flux gazeux, de manière économique.

En revanche la surface spécifique et la structure poreuse de charbon actif dépendent beaucoup des matières de départ et du mode de traitement. Les écorces des grenades sont considérées comme un bon précurseur utilisé dans le domaine de fabrication du charbon actif.

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DE L'DSORBANT

IV.1. MATERIELLES UTILISE:

1. Etuve .
2. four programmable (four à moufle) .
3. Spectroscopie infrarouge (IR).

IV.2.PRODUITS UTILISER :

1. l'acide nitrique (HNO_3)
2. Bicarbonate de sodium (Na2CO3).
3. L'éthanol (C_2H_6O)

IV.3. LA METHODOLOGIE DE PREPARATION DU CHARBON ACTIF A PARTIR DES ECORCES DE GRENADE :

Quelque soit le mode d'activation envisagé, la préparation des charbons actifs passe nécessairement par des étapes préliminaires (collecte, lavage, séchage,…). suivi par une étape d'activation chimique, ainsi qu'une étape thermique (carbonisation de la matière première) et enfin des traitements supplémentaires ou de purification du produit obtenu (lavage, séchage, stockage…). Pour cela ils existent trois types d'activation.la première est l'activation physique, la deuxième est l'activation chimique et la troisième est l'activation thermique.

- ✓ Le première étape est consacrée à l'activation physique, Il s'agit d'écraser les écorces de grenade en petits morceaux, lavées abondamment avec l'eau de robinet, puis avec l'eau distillée, séchées pendant 3 heure à 105℃ dans une étuve.La deuxièmeétape de l'activation chimique permet de tremper ces écorces de grenade dans une solution HNO_3, après 24 heures ces dernier sont décanté, suivi par un séchage à 105℃ pendant 3heures et boites en acier inoxydable .
- ✓ Par la suite les écorces de grenade ont été calciné Dans un four a moufle (Figure IV.1)à 500℃ avec une palie de 5-10min pendant 1heure a fin de carboniser notre matière.

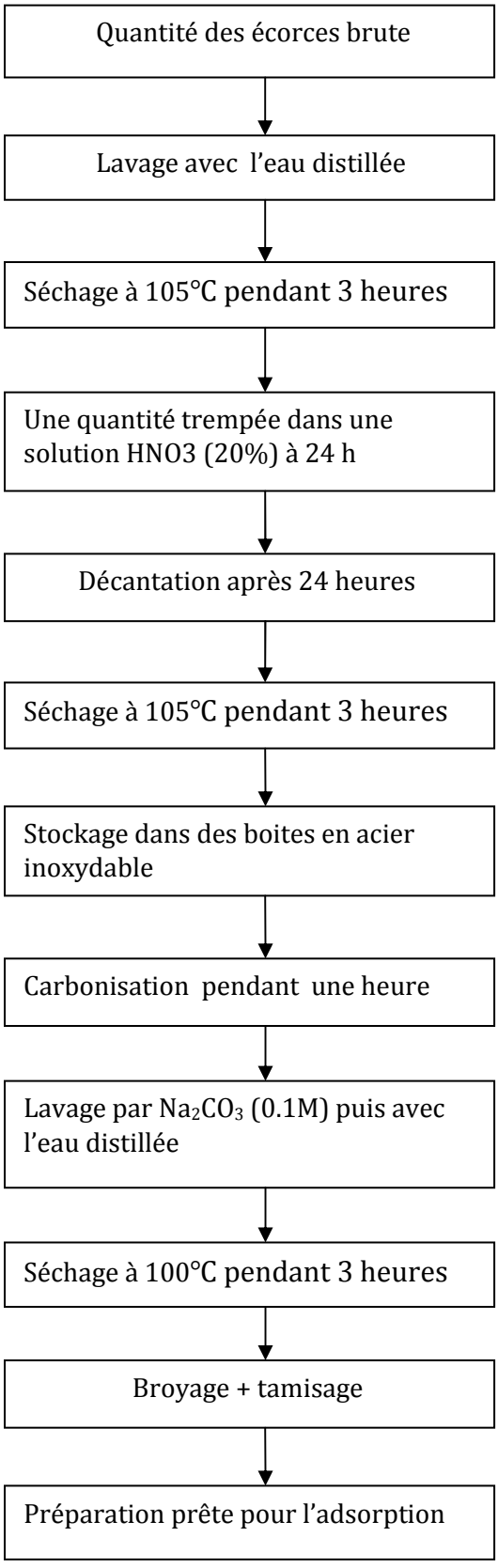


Figure IV.1 . four a moufle .

Le matériau résultant a été trempé dans une solution de Na_2HC0_3pouréliminer tout acide restant. Nous avons par la suite lavé le carbone obtenu avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du carbone activé ait atteint 6, suivi par un séchage encore foi dans l'étuve à 105 °C pendant 3 h en l'absence d'oxygène et on l'a broyé et tamisé à une granulométrie <0,063 mm .

Le but de ce broyage est d'optimiser la surface de contact du charbon ultérieurement produit avec les polluants. Une opération granulométrique(tamisage) à été réaliser pour retenir les particules de taille souhaitée, et enfin la poudre est conservé dans une bouteille de verre jusqu'à l'utilisation.

Les étapes suivies pendant la fabrication du noir du carbone à partir les écorces de grenade sont détaillées dans le schéma ci-dessous :



FigureIV.2 . Schéma des étapes de fabrication de noir de carbone à partir des écorces de grenade.

IV. 4 .PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES ADSORBANTS :

Avant la réalisation des expériences d'adsorption, nous avons procédé à la détermination de quelques paramètres caractéristiques de l'échantillon. Les paramètres examinés sont : humidité (teneur en eau), masses spécifiques réelles et apparente, surface spécifique par unité de volume de la solution et par unité de masse de la particule, pH, conductivité .

Dans le tableau ci-dessus résumé les caractéristiques physico-chimiquesde charbon active des écorces de grenade d'après les calcules et les méthodes suivants :

IV.4.1. Humidité H(%) :

Mode opératoire :

on peser une masse de10g de charbon active puis sécher à l'étuve jusqu' à poids constant pendant 2 heures à une température de 105°C, on peser l'échantillon séché. la teneur en eau exprimée en pourcentage massique .

Expression des résultats :

On calcule l'humidité par la formule suivants:

$$H\ (\%) = ((M_0-M_1) / M_0)*100 \qquad (IV.1)$$

Avec :

H (%) : l'Humidité,

M_0 : masse de charbon active avant séchage (g).

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

IV.4.2 .Masse volumique apparente :

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

$$\rho_{app}=M_0/V_0 \qquad (IV.2)$$

avec :

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

M_0: la masse du adsorbant (g),

V_0 : volume d'éprouvette (cm^3).

IV.4.3. Masse volumique réelle :

La masse volumique réelle a déterminée en introduisant une masse M_0 de charbon active broyé et séché. Le vide existant entre les particules a été comblé par un liquide, l'éthanole de masse volumique 0,8172 g /cm^3 à la température d'expérience qui est égale à 25°C . La masse volumique est déterminée par la formule ci-dessous :

$$\rho_r = M_0 / V_0 - V_T = M_0 / ((V_0 - M_E) / \rho_E) \qquad (IV.3)$$

Avec :

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

ρ_r : masse volumique réelle (g /cm^3),

M_0 : masse de adsorbant qui occupe le volume V_0 du pycnomètre (g),

M_E : masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre (g).

IV.4.4. 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 :

$$S = 6 C_B / d_p \rho_{app} \qquad (IV.4)$$

Avec :

S: surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution (m^2/m^3)

C_B : concentration de charbon active , m = 1,5 . 10^{+3} g / m^{-3}.

d_p: diamètre moyen du grain de charbon active , d_p = 0,063 mm,

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

IV.4.5. 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 :

$$A = 6 / \rho_{app}\, d_p \qquad \text{(IV.5)}$$

Avec :

A : Surface spécifique par unité de masse des particules(m^2/g).

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

d_p: diamètre moyen du grain de charbon active , d_p = 0,063 mm .

IV.4.6. pH :

On mélange 1g de charbon active avec 10 ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure le pH de la solution grâce à un pH-mètre.

La mesure du pH est effectuée en plongeant directement l'électrode combinée dans le milieu considère nous avons utilise un pH mètre de précision (10% suspension).

IV.4.7.Conductivité :

On mélange 1g de charbon activé avec 10 ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure la conductivité de la solution grâce à un conductimètre.

Tableau IV.1 : Propriétés physico-chimiques de charbon active de l'écorce de grenade .

Paramètres	Résultats	Unité
Humidité	6,047	%
Masse volumiqueapparente	0,35508	g /cm^3
Masse volumique réelle	0,5779	g /cm^3
Surface spécifique parunité de volume de la Solution	40,23 . 10^6	m^2/m ^{3}
Surface spécifique parunité de masse des particules	26,82 . 10^4	m ^{2} /g
pH (10% suspension)	8,08	//
Conductivité	0,6 . 10^{-6}	µs

IV. 5. Caractérisation de l'adsorbant :

IV.5.1.Caractérisation parspectroscopie infrarouge (FTIR):

Afin de mettre en évidence les structures moléculaires de notre adsorbant (charbon actif CA), nous avons eu recours à la spectrophotométrie infrarouge comme méthode d'analyse complémentaire .

Spectroscopie infrarouge (IR) :

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 spectres infrarouges des échantillons est représentés dans les figures (IV.3 et IV. 4).
L'analyse spectroscopique IR de ces figures permit d'identifier les différents groupements fonctionnels qui constituent la structure du CA avant et après adsorption.

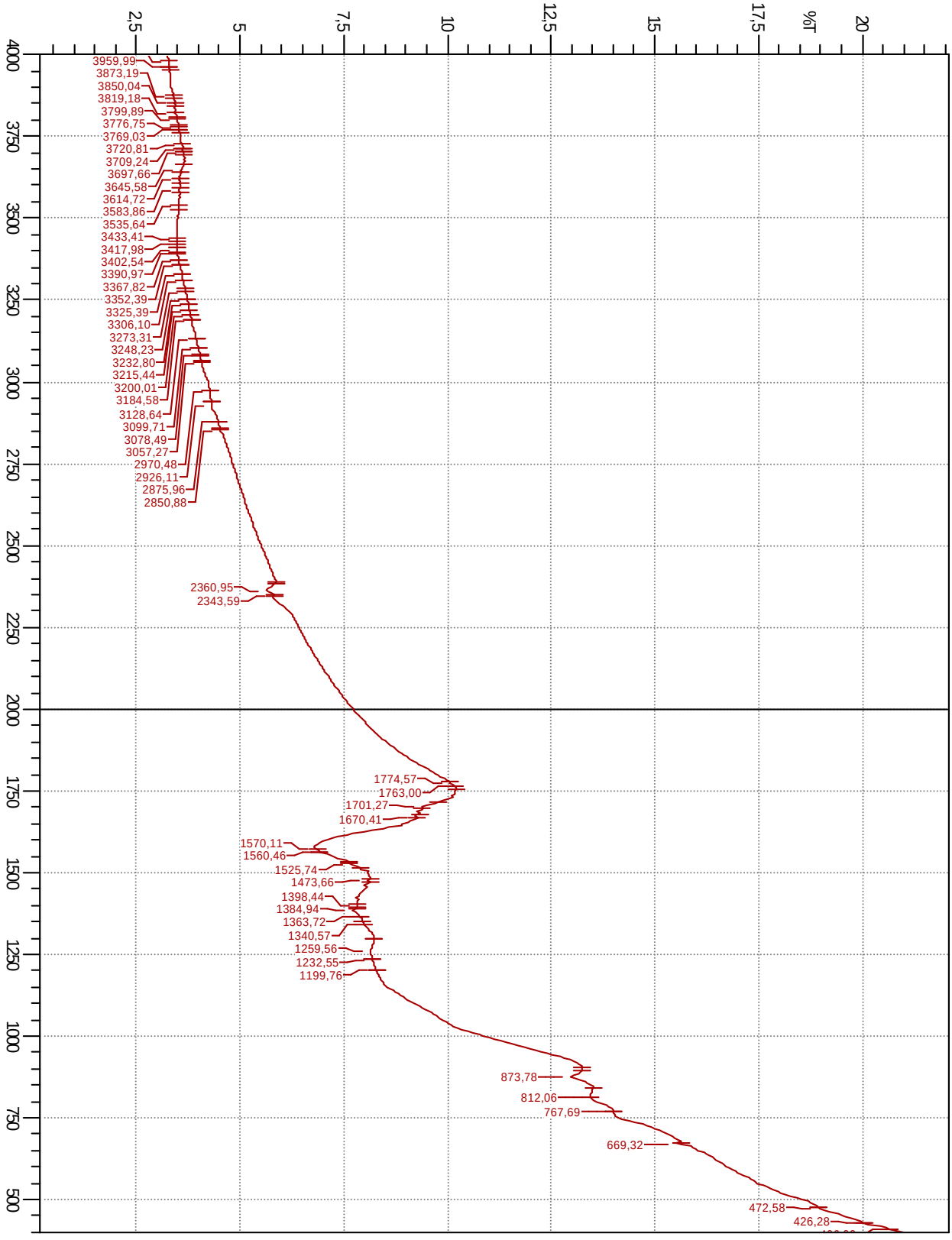


Figure V.3 : Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur le charbon actif Avant l'adsorptionde Fer .

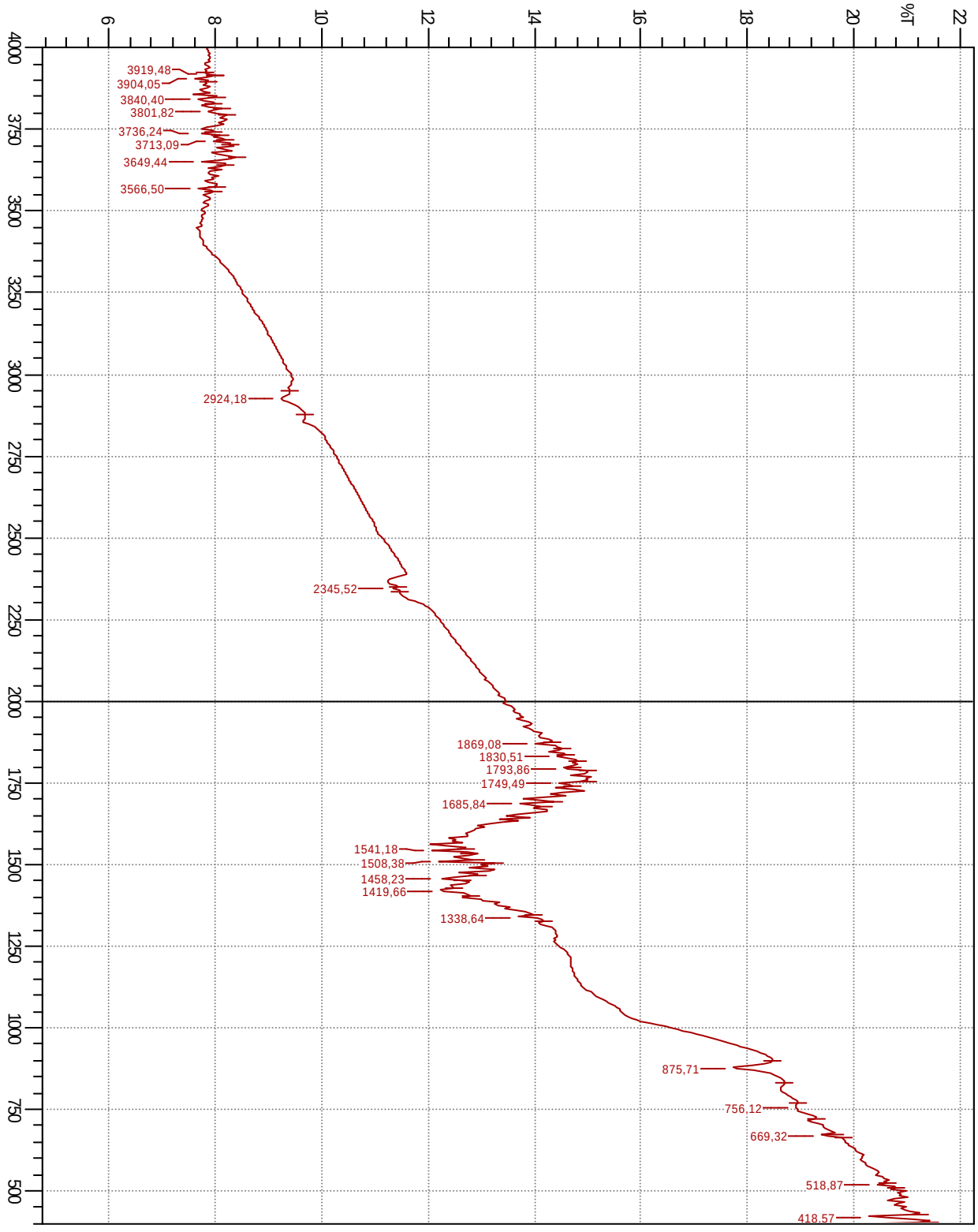


Figure V.4 : Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur charbon actif Après l'adsorptionde Fer .

Les spectres d'absorption IR du matériau utilisé (Figure V.3) qui représententsuccessivement le charbon actif avant l'adsorption et après l'adsorption, Montrent des bandes qui seraient attribuées aux groupements d'ions signalés dansla littérature .

Les pics entre 3645.58 cm^{-1} et 3583,86 cm^{-1} correspondent aux bandes (O-H), lespics à 1670,41 cm^{-1} caractérisent les bandes (C=O) et les pics entre 1525,74 cm^{-1} et 1570,11 cm^{-1} correspondent aux bandes C-NO_2.

Les figures (V.4) montrent de nouvelles valeurs d'absorbances de 3649 .44 cm-1, 2924,18 cm-1, 2345,52 cm-1 après l'adsorption, cela confirme la présenced'interaction entre les groupements fonctionnels de charbon actif et les métaux .

CHAPITRE V

RESULTAT ET DISCUSSION

V.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption de Cadmium (Cd^{2+}) et de Fer (Fe^{2+}) comme des polluants inorganique, sur charbon actif comme matériaux naturels adsorbants, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption de matériaux utilisés, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

V.2. MATERIELLES UTILISES

Les équipements utilisés durent l'expérience de la fabrication du charbon actif et l'adsorption des métaux lourds (Fe^{2+}, Cd^{2+}) sont les suivants :

1. Agitateurs ;
2. Thermomètres pour mesurer la température ;
3. pH-mètre ;
5. Balance analytique ;

V.3. LES PRODUITS UTILISES

1. sulfate de fer ($FeSO_4$).
2. sulfate de cadmium ($CdSO_4 + 8/3\ H_2O$).
3. Charbon actif en poudre (de écorces de grenade).

Tableaux V.1: les masse molaire des métaux .

	$FeSO_4$	**$CdSO_4 + 8/3\ H_2O$**	**Fe^{2+}**	**Cd^{2+}**
Masse molaire(g/mol)	151,91	258	55,8	114

V. 4. METHODE D'ANALYSE DES POLLUANTS

La méthode d'analyse considérée dans ce travail est une analyse quantitative réalisée par la spectroscopie en ultra-violet (UV).

V.4.1- Préparation de solution

Toutes les solutions ont été préparées à partir du $FeSO_4$ et $CdS0_4$+ 8/3 H_2O en poudre. La solution mère est obtenu par la dissolution de ces derniers dans des volumes correspondant d'eau distillée , afin d'obtenir les concentrations désirées.

Nous avons déterminé ƛ max par balayage à l'UV entre 100 à 400 nm pour chaque métaux , les résultats trouvés sont représentés dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Valeurs de λ max des adsorbats.

Adsorbats	**Fe^{2+}**	**Cd^{2+}**
λ max (nm)	253	236

V.4.2.Courbe d'étalonnage

Des solutions à différentes concentrations connues du Fer ou de Cadmium ont été préparées à partir de la solution mère.

Nous avons établi des courbes 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 métaux à différentes concentrations .Voire l'annexe(Annexe A).

Les équations utilisées pour déterminer les paramètres d'adsorption sont :

$$q_e = (C_0 - C_t) * V / m \qquad \text{(III.1)}$$

$$E = (C_0 - C_t) * 100 / C_0 \qquad \text{(III.2)}$$

Sachant que :

q_e: Capacité d'adsorption du support ($mg.g^{-1}$).

C_o : Concentration initiale du substrat ($mg.L^{-1}$) à t = 0.

C_t : Concentration du substrat ($mg.L^{-1}$) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g) [51].

E :le rendement d'élimination des adsorbats (%) .

V.5. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION DE CADMIUM ETDE FER SUR CHARBON ACTIF

V.5.1.Effet de Temps de contact (t eq)

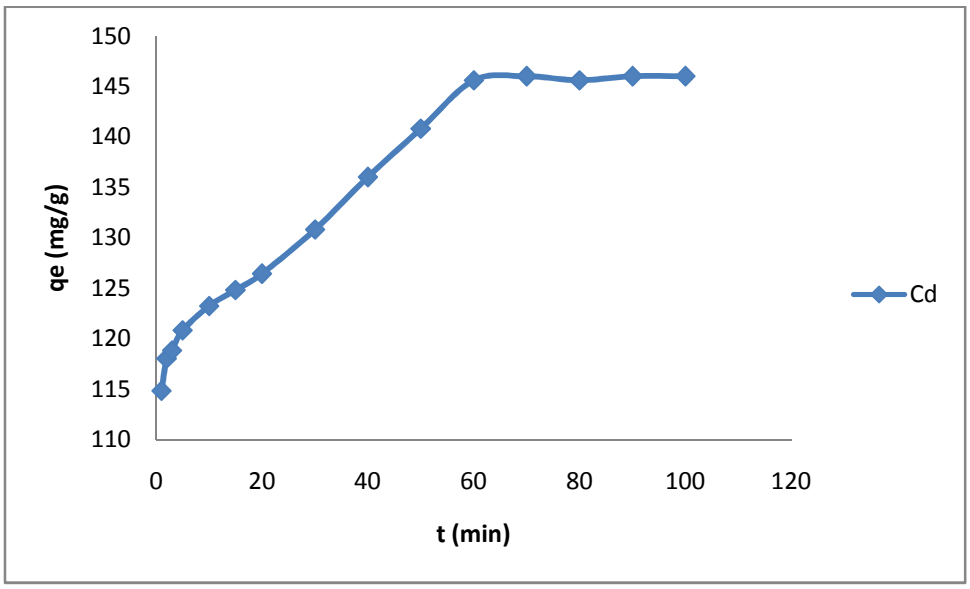
Pour étudier le temps de contact de la cinétique d'adsorption sur charbon actif issu de l'écorce de grenade, on a fixées les conditions opératoires initialement :

Vs : volume de solution	Vs=250 ml
W : vitesse d'agitation	W=250 tr/min
C_0 : concentrations d'adsorbat (Cd^{2+} ou Fe^{2+})	C_0=100 mg/l
C_A : concentration d'adsorbant (charbon active)	C_A =3/4 g/l
T : Temperature ambiante	T= 23°C

On mettre le mélange (la masse mesurer de Fe ou de Cd et l'eau distillé (250 ml)) sous l'agitation , et on ajoute la masse de l'adsorbant sur le mélange et on déclenche le chronomètre et on va faire des prélèvements de 5 ml de la solution dans différents temps variant de 5 minutes jusqu'à 160 minutes.

En fin , on va lire les absorbance de chaque prélèvements et calculer les concentration correspondante pour tracer la courbe C = f(t) et enfin on détermine le temps d'équilibre.

Les résultats obtenus sont représentes dans les figures (V.1et V.2).



FigureV.1 : Cinétique d'adsorption de Cd^{2+} sur le charbon active , (T = 23°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 métaux , résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente.

La figure (V.1 et V.2) montre que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre finalement l'équilibre.

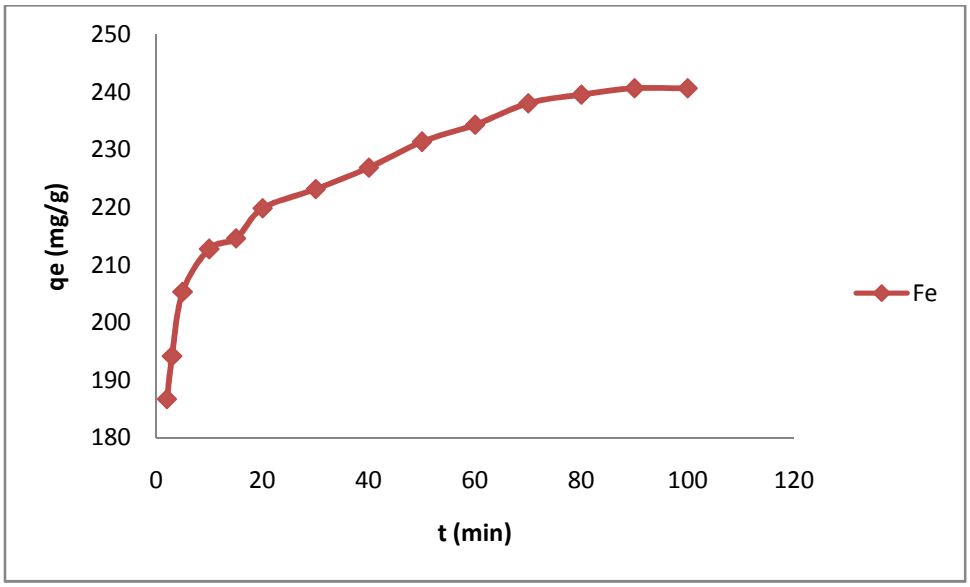
Pour le Cadmium la réaction d'adsorption se fait en deux parties :

- ✓ t< 60 min : durant cet intervalle, le processus de rétention est extrêmement rapide, d'où une augmentation très rapide de la quantité adsorbée.
- ✓ t> 60 min : le phénomène de rétention n'est plus significatif. La cinétique devient très lente et n'évolue presque plus au cours du temps.

Nous concluons que, dans ces conditions, le pseudo-équilibre est atteint après un temps de 60 min, et qui correspond à une élimination quasi totale de ce métaux , soit 98% environ. Ce qui démontre donc la forte affinité de ce substrat pour ce support.

Pour le Fer :

La figure ci-dessous représente la cinétique d'adsorption de Fer en fonction du temps.



FigureV.2 : Cinétique d'adsorption de Fer sur le charbon active , (T=23°C) .

La courbe ci-dessus indique que la vitesse d'adsorption de ce métaux est moins rapide au début de la réaction que pour le Cadmium .

Pour le Fe la réaction d'adsorption se fait en deux parties :

- ✓ t< 90 min : durant cet intervalle, le processus de rétention est extrêmement rapide, d'où une augmentation très rapide de la quantité adsorbée.
- ✓ t> 90 min : le phénomène de rétention n'est plus significatif. La cinétique devient très lente et n'évolue presque plus au cours du temps.

Le pseudo d'équilibre est atteint après un temps de 90 min pour ce métaux avec un taux d'élimination de 78%. Ce temps de contact sera pris comme temps d'équilibre pour les autres expériences d'adsorption.

V.5.2. Modélisation de la cinetique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans l'utilisation optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle.

Deux équations cinétiques simples sont largement utilisées comme modèles de connaissance des phénomènes qui prédominent les processus d'adsorption des systèmes : Les équations de pseudo premier ordre (II.4) et de pseudo second ordre (II. 6) .

Les figures (V.3 ; V.4 ;V.5 ; V.6) mettent en évidence les résultats de l'application des deux modèles cinétiques sur les deux système. Il semble que l'adsorption de Cd^{2+} et de Fe^{2+} sur charbon actif soit bien représentée par le modèle cinétique de pseudo second ordre.

✓ Application du modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Cd^{2+} et de Fe^{2+} sur charbon actif :

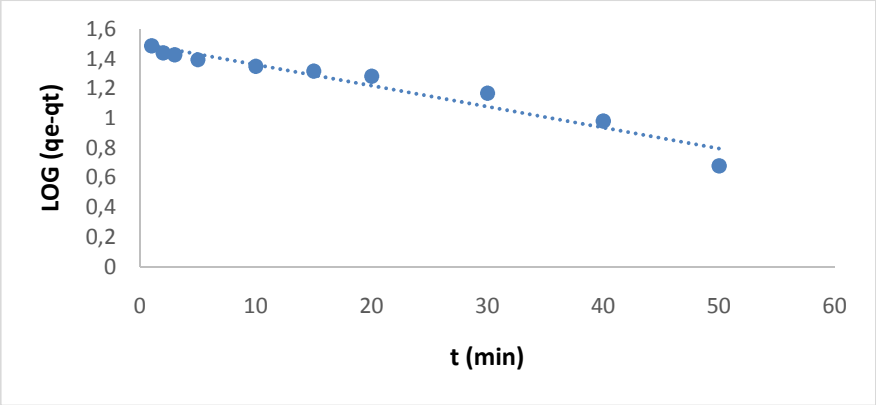


Figure V.3 : Application du modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Cd^{2+}sur charbon actif , (T=23°C) .

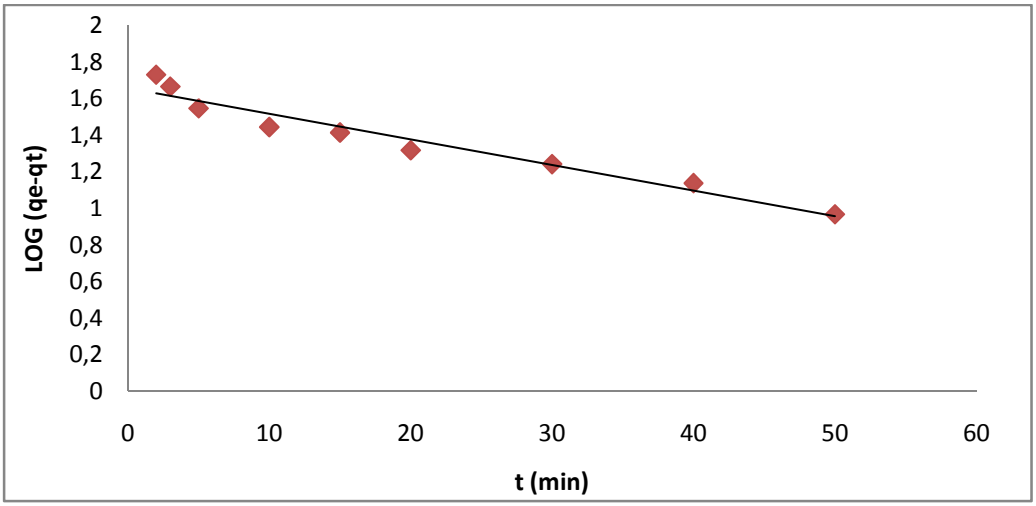


Figure V.4 : Application du modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Fe^{2+} sur charbon actif , (T=23°C) .

✓ Application du modèle du pseudo-seconde ordre pour l'adsorption de Cd^{2+} et de Fe sur charbon actif :

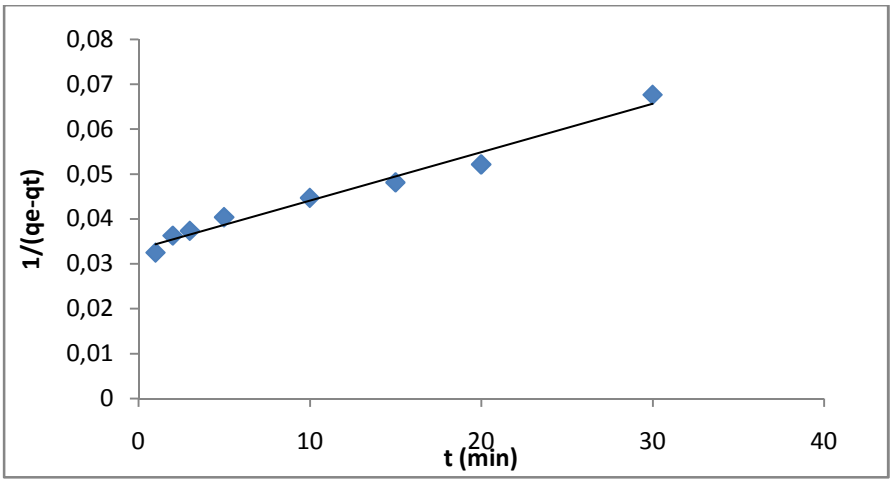


Figure V.5 : Application du modèle du pseudo- seconde ordre pour l'adsorption de Cd^{2+} sur charbon actif , (T=23°C) .

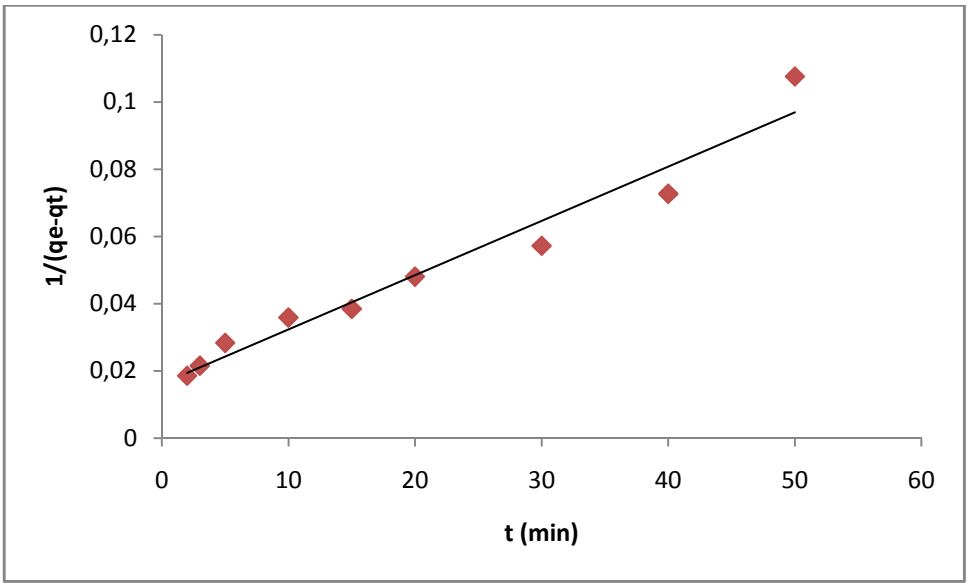


Figure V.6 : Application du modèle du pseudo- seconde ordre pour l'adsorption de Fe^{2+} sur charbon actif , (T=23°C) .

Tableau V.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de Cd et Fe sur lecharbon actif .

	modèle du pseudo-premier ordre $\log (qe - qt) = \log qe - K_1 t$		**modèle du pseudo- seconde ordre** $t / (qe-qt) = 1/qe + K_2 * t$	
	$K_1(min^{-1})$	R^2	$K_2 (min^{-1})$	R^2
Cadmium (Cd)	0,014	0,943	0,001	0,976
Fer (Fe)	0,014	0,946	0,001	0,958

Il peut être conclu que la cinétique de l'adsorption de Cd^{2+} et Fe^{2+} par le charbon actif est mieux décrite par le modèle de pseudo seconde ordre que le modèle du pseudo premier 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 métaux étudiés.

V.5.3. Influence de la concentration initiale optimale en adsorbants

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

- C_A=la quantité d'adsorbant C_A= (0,5; 0,75 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5; 3 ; 3,5; 4; 4,5; 5 g/l),
- C_0 : concentrations d'adsorbat C_0=100 mg/l pour le Cd^{2+} ,
  C_0= 100 mg/l pour le Fe^{2+} ,
- Vs :volume de solution ; Vs = 50 ml ,
- W :vitesse d'agitation W =250 tr/min ,
- T° : température constante T = 23 °C .

A la fin on a tracé la courbe $q_e = f(C_A)$ et $E = f(C_A)$

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (V.7 et V.8).

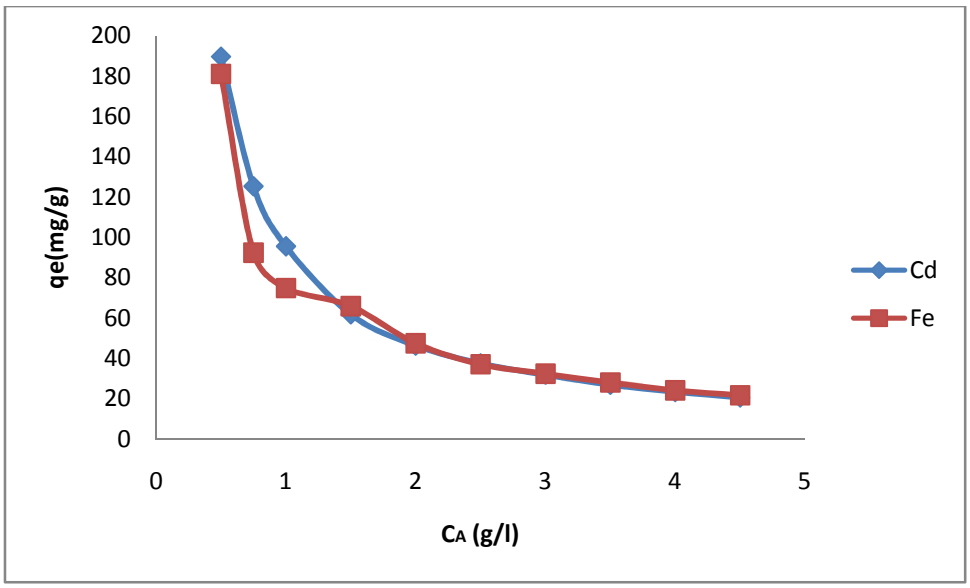


Figure V.7 : Quantité de charbon actif adsorbée de Cd^{2+} et de Fe^{2+} en fonction de la concentration d'adsorbant ,(T=23°C).

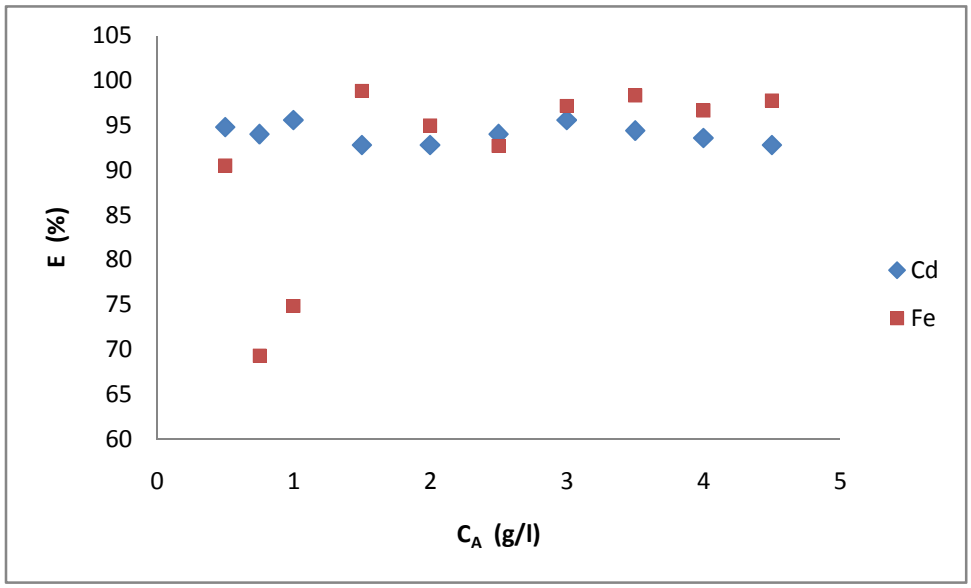


Figure V.8 : Le taux d'élimination de Cd^{2+} et Fe^{2+} en fonction de la concentration ,(T=23°C).

Il y a un effet important de la concentration de l'adsorbant sur la quantité adsorbée des métaux, il apparait à travers les résultats que :

Pour la même concentration de Cd^{2+} et de Fe^{2+}(100 mg/l), pendant un temps de contacte 60 min pour le Cd^{2+} et 90 min pour le Fe^{2+}, on observe que l'augmentation de la masse de charbon actif entraine une diminution de la quantité adsorbée exprimée en mg par gramme d'adsorbant de chaque métal. Ce comportement peut être dû au nombre de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à la masse 1g (Cd^{2+}) et 1,5 g (Fe^{2+}) à partir de laquelle le nombre de sites devient stable.

V.5.4. L'effet de la concentration optimal en métaux lourds

Cette étude a été menée de manière à déterminer la relation entre la concentration initiale de la solution mère et la quantité adsorbée de Cadmium et de Fer.

Pour determiner la concentration optimal en métaux lourds, on a mélangé une masse constante de charbon actif avec differentes concentrations en métaux lourds (25 mg/l- 300 mg/l). L'ensemble est agité à une vitesse de 250 tr/min pendant le temps d'équilibre de chaque métaux.

En fin on a tracé la courbe qe = f(C_0) et E=f (C_0) et nous avons déterminé la concentration optimale en métaux lourds (C_0 max).

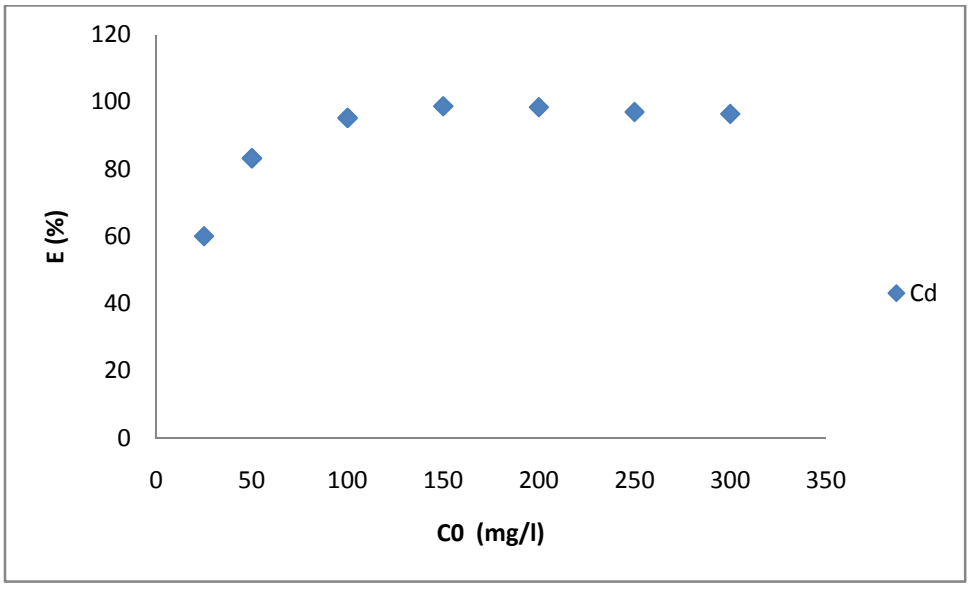


Figure V.9. Evolution du rendement en fonction de la concentration d'adsorbat pour le Cd^{2+},(T=23°C).

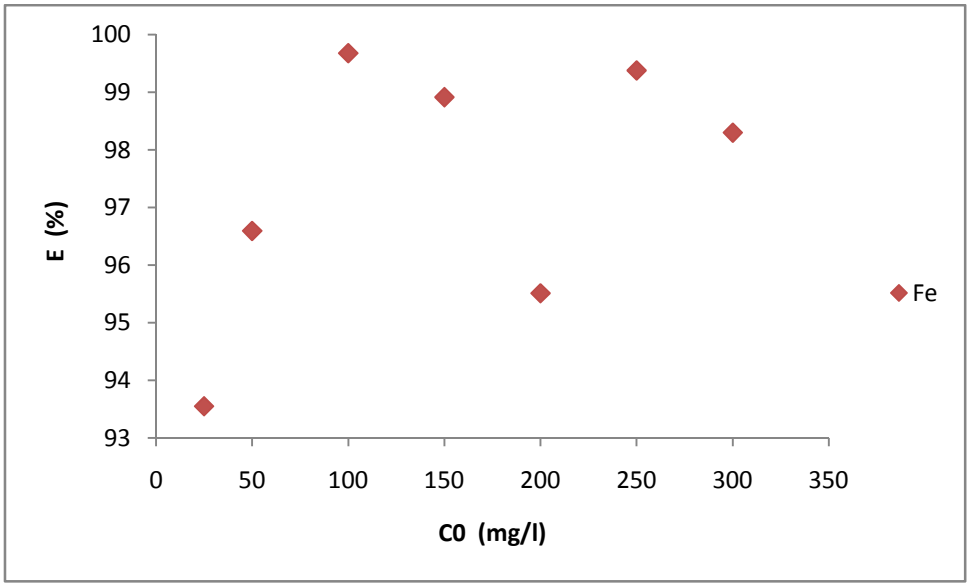


Figure .10 : Evolution du rendement en fonction de la concentration d'adsorbat pour le Fer ,(T=23°C).

Les figures (V.9 et V. 10) représentent les courbes de l'évolution du rendement 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 augmente avec la concentration, ceci est dû au fait que la diffusion des molécules des métaux de la solution à la surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration en métaux.

Il ressort de ces résultats que le Cd^{2+} et le Fe^{2+} est plus fortement adsorbée à des concentrations moyennes, et l'on obtient un maximum de retention, pour une teneur initiale de 100 mg/l pour le Fer et 150 mg/l pour le Cadmium .

V.5.5. Influence de température

Pour étudier l'influence de température sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées à différente température (10,23, 35,45 et 55°C) .

Avec :

Concentration d'adsorbant: C_A=1 g/l, pour le Cadmium .

Un volume V= 250 ml de la solution de Cd de concentration 150 mg/l.

Concentration d'adsorbant: C_A= 1,5 g/l, pour le Fer .

Un volume V= 250 ml de la solution de Fe de concentration 250 mg/l.

Les figures (V.11 et V.12) représentent les résultats de l'influence de la température sur la capacité d'adsorption du CA .

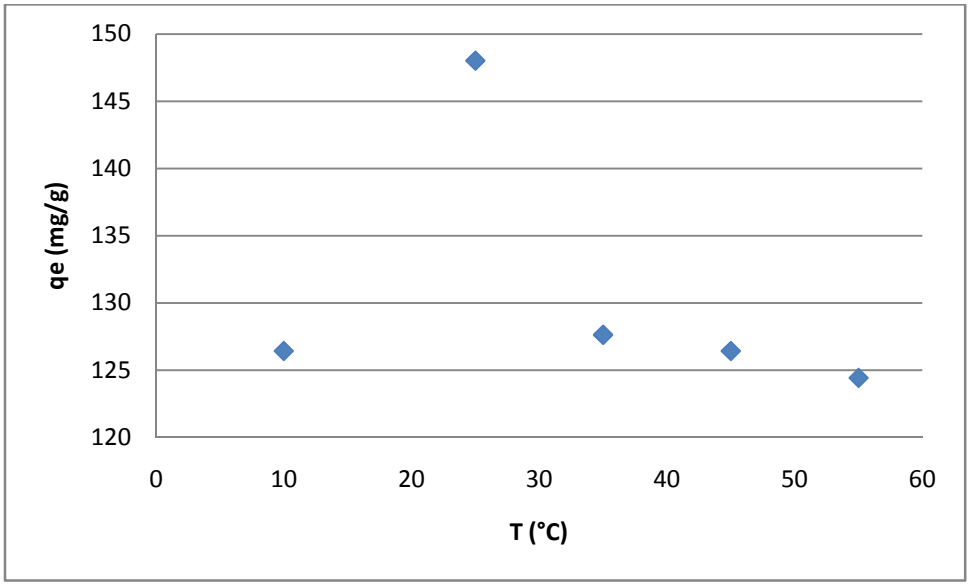


Figure V.11 : Influence de la température sur l'adsorption de Cd^{2+},(T=23°C).

pour le Cd^{2+} :

Nous constantons que augmentation de temperature entre 10C°et 25°C induit une augmentation de la capacité d'adsorption de Cd^{2+}.L'élévation de temperature provoque une déstabilisation des forces physiques mises en jeu.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que le paramètre de température affecte négativement ce processus d'adsorption et cela est prouvé théoriquement,

On peut conclure, qu'il y'a une valeur de température optimale pour favoriser adsorption surle charbon actif .

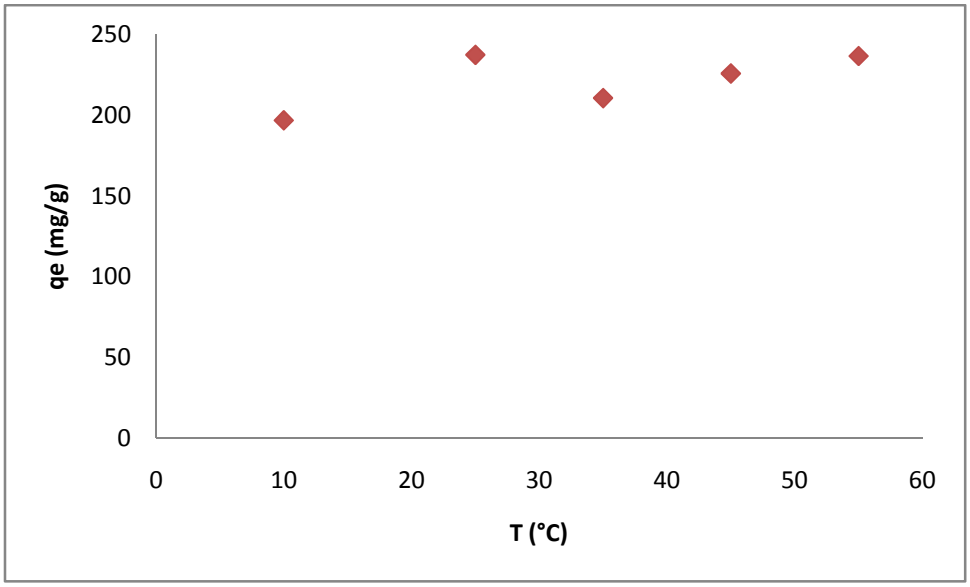


Figure V.12 : Influence de la température sur l'adsorption de Fe^{2+} .

pour le Fe^{2+} :

On constate que l'augmentation de la température de 10 à 55°C induit une augmentation de la capacité d'adsorption. Les résultats expérimentaux obtenus prouvent que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides. Donc, il est intéressant de noter que l'apport du chauffage joue un rôle important dans la cinétique de rétention de ce métaux (Fer) , indépendamment de leur affinité pour ce support. On peut conclure, qu'il y a une valeur de température optimale pour favoriser l'adsorption du métaux sur charbon actif .

V.5.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption représente la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de support solide adsorbant et la quantité de soluté restant dans la solution à l'équilibre (figures V.13 et V.14).

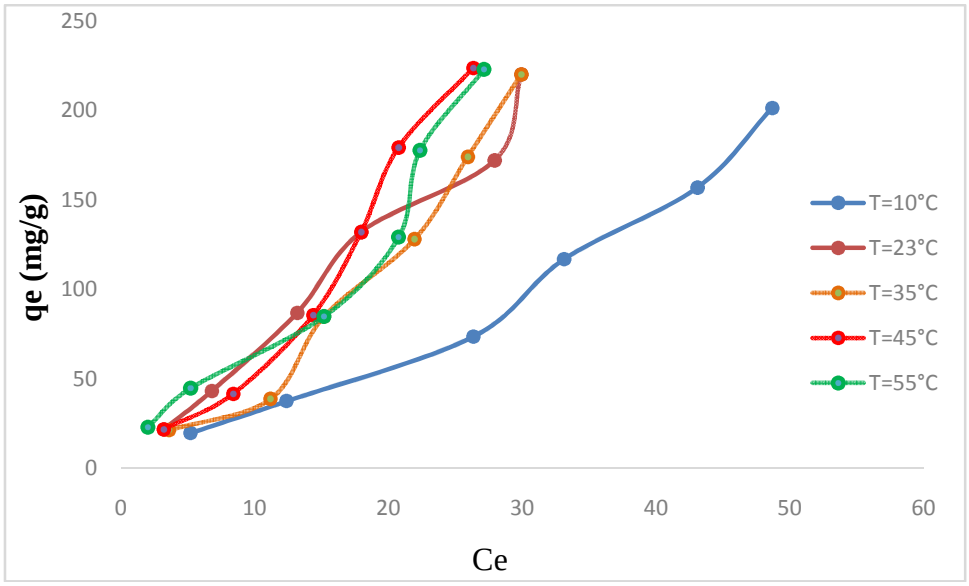


Figure V.13 :Isotherme d'adsorption de Cadmium .

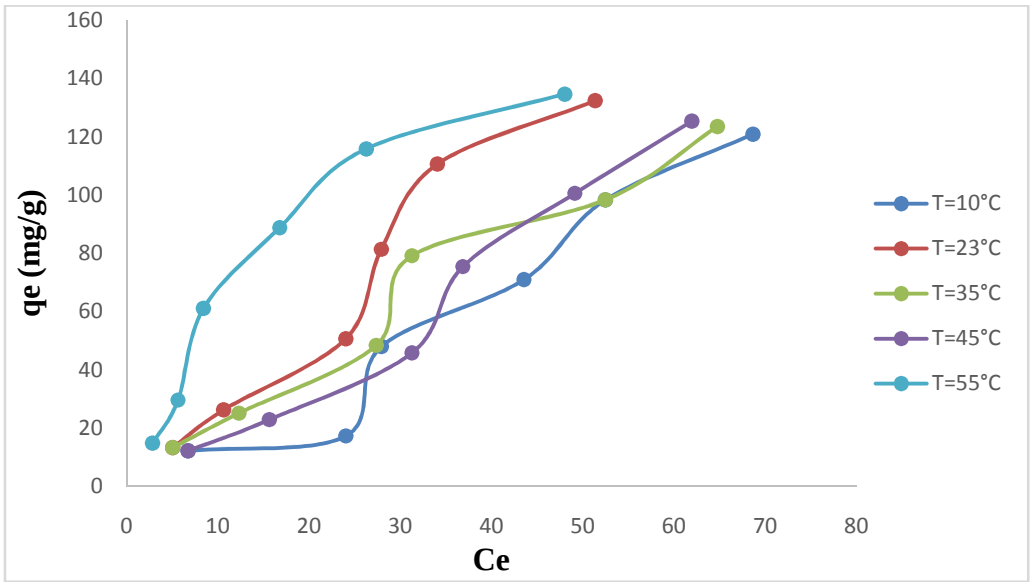


Figure V.14 : Isotherme d'adsorption de Fer .

Les isothermes d'adsorption de Cadmium et de Fer y 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 façon globale, ces isothermes montrent qu'elles s'approchent de la classe **S** selon la classification de Giles .

V.5.7. 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 d'adsorption par les deux modèles, Langmuir et Freundlich qui ont été réalisés avec la forme linéaire de chaque modèle (équations présentées dans le chapitre II). Les résultats sont représentés sur les figures V.15 et V.16.

Les différents paramètres et les coefficients de corrélation R^2 sont rassemblés dans le tableau (V.4).

V.5.7.1. 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 : 1/qe =f (1/Ce)

$$1/qe = (1/qm*b)*(1/Ce) + 1/qm$$

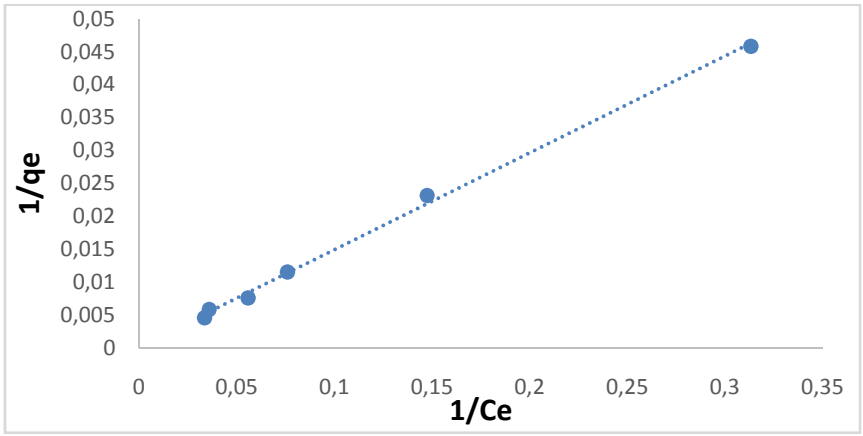


Figure V.15.: Modélisation des isothermes d'adsorption de Cadmium à température T= 23°C selon le modèle de Langmuir

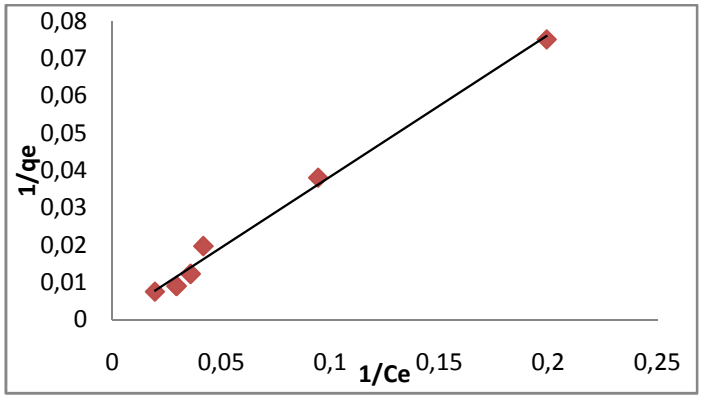


Figure V.16 : Modélisation des isothermes d'adsorption de Fer à température T= 23°C selon le modèle de Langmuir

Les figure V.15 et V.16 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 V.4 représente le coefficient de corrélation de droite de régression linéaire ainsi que les valeurs de b (constante de Langmuir) et qm (capacité maximale d'adsorption).

Tableau V.4: Les paramètres du modèle de Langmuir pour le Cadmium et le Fer à température ambiante T= 23°C.

Adsorbat	b (l/mg)	qm (mg/g)	R^2
Cadmium	0,029	333,33	0,971
Fer	0,018	200	0,964

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 actif dans le domaine des concentrations étudié.

V.5.7.2. 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 le charbon actif selon le modèle de Freundlich sont montrés sur le tableau (V.6) et les Figures (V.17 et V. 18)

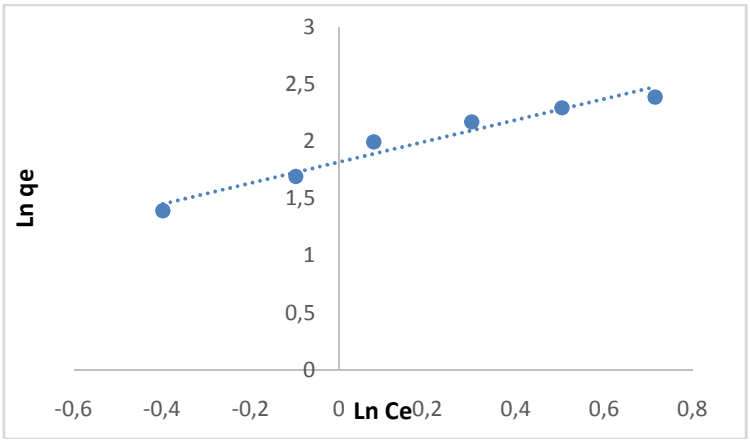


Figure V.17: Modélisation des isothermes d'adsorption de cadmium à température T= 23°C selon le modèle de Freundlich.

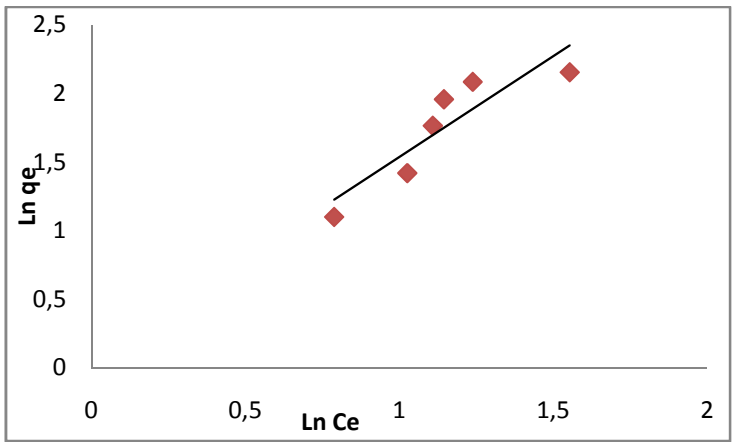


Figure V.18: Modélisation des isothermes d'adsorption de Fer à température T= 23°C selon le modèle de Freundlich.

Tableau V.5: Les paramètres du modèle de Freundlich pour le Cadmium et le Fer à température ambiante T= 23°C.

Adsorbat	$\mathbf{n_f}$	$\mathbf{K_f}$	$\mathbf{R^2}$
Cadmium	0,987	2,259	0,993
Fer	0,969	1,462	0,973

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

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

Tableau V.6: Paramètres des Modèles d'Adsorption pour Différentes Températures.

Modèle utilisé	**T°C**	**Paramètres et valeurs**					
		Le Cadmium			**Le Fer**		
		b (l/mg)	**qm (mg/g)**	$\mathbf{R^2}$	**b (l/mg)**	**qm (mg/g)**	$\mathbf{R^2}$
Langmuir	10	0,003	1000	0,981	0,013	142,857	0,789
	35	0,005	1000	0,925	0,010	250	0,981
	45	$0{,}248.10^{-3}$	500	0,945	0,009	250	0,943
	55	0,037	333,3	0,977	0,021	333,33	0,983
Freundlich		$\mathbf{K_f}$	$\mathbf{n_f}$	$\mathbf{R^2}$	$\mathbf{K_f}$	$\mathbf{n_f}$	$\mathbf{R^2}$
	10	1,666	0,980	0,973	0,429	0,613	0,939
	35	1,853	0,896	0,927	1,892	1,096	0,870
	45	1,985	0,877	0,958	1,491	0,651	0,924
	55	2,935	1,215	0,956	2,491	1,265	0,929

D’après les résultats du tableau (V.6) qui donne les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle, il est évident que le mécanisme d’adsorption des métaux sur la charbon actif 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 .

V.6. CONCLUSION

Après les différentes expériences effectuées sur l’adsorption des deux métaux par le charbon actif on a conclu que la capacité d’adsorption dépend sur les conditions d’expérience tel que la température , les concentrations de l'adsorbant et les concentration d'adsorbat .

Les différentes expériences nous permis de déterminer les concentrations optimales pour avoir une bonne adsorption .

La linéarité des isothermes selon les modèles de Langmuir et Freundlich pour l’adsorption des métaux (Fe^{2+} et Cd^{2+}) sur le charbon actif est satisfaisante avec des bonnes valeurs de (qm). Cela confirme l’affinité d’adsorption des métaux sur le charbon actif.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoires inscrit dans le contexte de la réduction des pollutant comme les métaux lourds par adsorption sur charbon actif issu d'une matière végitale disponible en Algerie ; ce sont les écorces de grenades.

Cette étude nous a permis de donner des informations sur :

La méthode de préparation de notre charbon actif par carbonisation des écorces de grenade; pour les transformer en charbon actif, ce procédé permet d'atteindre un charbon actif de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique.

L'utilisation de ce t adsorbant pour l'adsorption des métaux lourds notamment le fer et le cadmium.

Tout au long de cette recherche, nous avons montrer que:

- ✓ L'étude de fixation du cadmium et du fer sur ce charbon actif, montrent qu'après un contact charbon actif-solution de 60 minutes la quantité maximale adsorbé en cadmium est près de 145 mg/g. Pour le fer une quantité maximale adsorbé est de 240 mg/g est atteint après un temps de contact 90 minute. En effet, nous pouvons conclure que le charbon actif fixe les cations Fe^{+2} et Cd^{+2} dans un temps relativement court.
- ✓ La modélisation de la cinétique a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo-second ordre. Nous pouvons déduire donc que ce modèle est celui qui décrit le mieux notre processus d'adsorption sur charbon actif.
- ✓ Notre adsorbat a montré son efficacité à éliminer 98% du fer pour une concentration optimal de 150 mg/l ; pour le cadmium une concentration optimale de 100 mg/l permi d'éliminer 78% de la charge initiale en Cd.
- ✓ La fixation du Fer et du cadmium augmente avec la quantité de biomasse. Pour des concentrations en Fe^{2+} et Cd^{2+} de 100 mg/l et de 150 mg/l, l'effet maximum est atteint pour les rapports charbon actif- solution de 1,5 g/l et 1g/l respectivement.
- ✓ Les résultats expérimentaux de cette étude sont compatibles avec le modèle de Langmuir et de Freundlich, L'isotherme d'adsorption obtenue est de type S. Le modèle de Langmuir est applicable au système considéré.
- ✓ Il est important de signaler à la fin de cette étude que l'exploitation de ce genre de biomatériaux pour preparer des chabons actifs est très intéressante du point de vue économique dans la dépollution des eaux chargés en metaux lourds. Aussi, l'avenir il

serait intéressant de pour suivre cette étude en utilisant ce charbon actif pour l'élimination de d'autres polluants .Ainsi que la determination des conditions de sa mise en œuvre à l'échelle semi-pilote.

LES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

LES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE :

[1] T. CHOUCHANE et al , « Adsorption of binary mixture « Lead Nickel» by kaolin » , Journal of Materials and Environmental Science , *vol 6 N° 4 , 924-941, 2028-2508 , 2015* .

[2] S . NOUACER , « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau », Thèse de Doctorat en chimie analytique et environnement, Université D'Annaba , 2015.

[3] N. SEDIRA , « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes », Thèse de magister En chimie physique et analytique , Université Mohamed Cherif Massaadia -Souk-Ahras , 2013 .

[4] M. FERHAT , « Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de floculant minéral et biologique », Thèse de magister En chimie , Université Mouloud Mammeri- Tizi-Ouzou , 2012 .

[5] M. GERARD MIQUEL et al , « Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé », Rapport d'information N° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech, déposé le 5 avril (2001).

[6] C. GARDAS , « Influence des conditions physico-chimique sur la mobilité du Plomb et du Zinc dans le sol et un sédiment en domaine routier » , Thèse de doctorat , Université de Pau et des Pays de L'Adour -France , 2000 .

[7] M. CRINE , « Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbine de l'eau» , N°.561, 3-19 , 1993.

[8] M. GELDMACHER , « Acute metal toxicity in humans, In: Metals and their compounds in the environment », Edit Merian E, VCH, Weinheim, Germany, 481-489, 1991 .

[9] B. SANDERS et al , « Free cupric ion activity in sea water : effects on metallothionein and growth in crab larvae» , science, N°.222 , 53-55, 1983 .

[10] Dr. J-P.WILLEM , « Les dégâts des métaux lourds », Infos : 268 pages , septembre 2014 .

[11] S. ARRIS et al , « Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales », Thèse de doctorat en génie des procèdes , 2008 .

[12] J. EMSLEY, « Les éléments chimiques » , 2éme édition Polytech ,1993.

[13] V. RIIHIMAKI , « Cadmium, occurrence and effects », Work-Environ- Health, vol.9,N°.3, pp. 91-101, 1972 .

[14] J. STAESSEN et al , « Environmental cadmium pollution and public health» , the Belgian experience- Arch , Public Health 53, 9 ,1995.

[15] R. CHAABIA, «Caractérisation physico-chimique et enrichissement des minerais de fer : cas du gisement d'Anini , Sétif-Algérie», Thèse de Doctorat en Mines, Université d'Annaba, 2016.

[16] K. TIZAOUI , « Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes », Thèse de magister En chimie ,Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen , 2013 .

[17] Décret exécutif N°93-160 Du 10 Juillet 1993 règlement les rejets effluent liquides industriels.

[18] B. BENGUELLA , « Elimination du cadmium en solution aqueuse par un matériau biosorbant : la chitine », Thèse de Magister , Université de Tlemcen - Algérie , (1999).

[19] Y.ANDRES et al , «Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eaux »,Techniques de l'ingénieure (M 8000), PP. 1-14, 2007.

[20] S.KADOUCHE , « Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux », Thèse de Doctorat En chimie , Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou , 2013 .

[21] A.SCRIBA, « Décontamination des électrolytes pollués par procédé électro membranaire », Thèse de Magister en Chimie Appliquée, Ecole Militaire Polytechnique , 2012 .

[22] Dr.Ch. OEHME , « Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de Galvanoplastie» , Ed "Oberfläche-Surface". Lewatit. n°6. 18 , 1971 .

[23] T. ROBINSON et al , « Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative » . Bioresource Technology, 77 . 247-255 , (2001) .

[24] N. BARKA , « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO2 supporté » , thèse doctorat, Faculté des Sciences, AGADIR , 2008.

[25] J. ZHANPENG, et al , « Competitive adsorption of activated carbon of some organic compounds and heavy metals in waters », Water Treatment, Volume 6, p. 13-24, 1991.

[26] P. DIARD , « Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations D'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant» , Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon-France , 1996.

[27] S. AZZOUG, « Dialyse de donnan de solution contenant du cuivre et de l'argent l'application à la séparation CULL/AG » , Thèse de Magister U.S.T.H.B Alger , 1995.

[28] M. NAIMI , « Production des perchlorates par voie électrochimique » , Thèse doctorat, USTHB, 2010.

[29] H. BOULKRAH, « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants » , Thèse de Magister en chimie , Université Du 20 Aout 1955 - Skikda , 2008 .

[30] N.KHAMLA , « couplage coagulation-floculation suivi par l'adsorption sur charbon actif pour élimination du Zinc (II) chargée dans l'eau saumâtre » , Thèse de Master en Génie de l'environnement , Université Mohamed Khider – Biskra , Juin 2015 .

[31] S. Arris ,« Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous produits de céréale » ,Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.2008.

[32] N. Gherbi ,« Etude expérimentale et identification des processus de rétention des cations métalliques par matériaux naturels » ,Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie,2008 .

[33] N. Bouziane , « Elimination du 2-mercaptobenthiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » , Thèse de magister de l'université Mentouri de Constantine-Algérie, 2007.

[34] H. Maiza , « Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain » , Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, p. 3, 4 ,2005.

[35] D. Feng et al , « Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga Ecklonia maxima » , Hydrometallurgy, Vol . 73 , P 1 –10 ,2004 .

[36] M . HEMATI , « L'adsorption industrielle » , P 03, INP:ENSIACET A7, 19/03/2017, 21:21.

[37] A . BOUNACEUR , « Etude les propriétés de l'adsorption du phénol sur charbon actif granulé » ,Ingénieur d'état en génie des procèdes pharmaceutiques, Université Yahia fares-Médéa , 2005 .

[38] G . DERAFA , « Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques » ,Thèse de *M*agister *en* Génie Chimique ,Université Ferhat Abbas- Sétif -1- , 2014 .

[39] M. LARAKEB ,« Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation » , Thèse de Doctorat en Hydraulique ,Université Mohamed Khider-Biskra , 2015.

[40] D. CHAWKI , « Expérimentation , modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles », Thèse de doctorat en sciences en chimie industrielle , Université Mohamed Khider De Biskra ,2014 .

[41] C.E.CHITOUR , « physicochimie des surfaces » , office des publications universitaire p:87-100 , 2004.

[42] S. GUESMIA , « L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome iii) sur la bentonite » , Thèse de Master en Génie des Procédés, Université Mohamed Khider – Biskra ,2015 .

[43] J-C. Schrotter et al , « Elimination de la matière organique dans les concentras membranaires » , Anjou Recherche Chemin de la Digue-BP76, 2008.

[44] S. Abdelbassate , « Adsorption du bore en solution aqueuse essais de dépollution » , mémoire de magistère, Université Mentouri – Constantine, 2009.

[45] S . Babel et al , « Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review » , Journal of Hazardous Materials , B97, 219–243 , 2002.

[46] M. Robert , « Le sol: interface dans l'environnement », ressource pour le développement, Masson, Paris ,1996.

[47] E. Eslingere et al , « Clay minerals for petroleum geologists and engineers » , SEPM Short course. 22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists,Tulsa, USA,1988.

[48] N. BARKA, « Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro--polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif », Etudes Supérieures Approfondissent Chimie Analytique , la Faculté des Sciences d'Agadir, 2004 .

[49] N. YAHIAOUI , « Etude de l'adsorption des composes phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif » , Thèse de Magister en chimie de l'environnement ,Université MOULOUD MAMMERI-TIZI OUZOU , 2012 .

[50] A. BERNOU **,** « Essai de traitement des effluents d'huileries d'olives par l'adsorption et combinaison avec le procédé Fenton »,Thèse de Master en génie des procèdes ,Université A. M. OULHADJ - Bouira ,2015 .

[51] A. CHOUMANE et al , « Etude de l'élimination de la rhodamine b par adsorption sur la bentonite brute et traitée » , Thèse de Master en Chimie Inorganique & Environnement , Université Dr. Moulay Tahar-SAIDA ,2014 .

[52] C. Djilani et al , « Adsorption des composés organiques volatils chlorés par l'alumine et le charbon actif » , Revue des Energies Renouvelables Vol. 15 N°3 , 407 - 415 , 2012 .

[53] M. Monnot et al , « Activated carbon selection for the adsorption of marine DOC and analysis of DOC fractionation » , Desalination and Water Treatment- Taylor & francis , 1–15, 2016 .

[54] J. Osnick ,« Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués » , Thèse de Doctorat ,L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon , 2009.

[55] G. McKay et al , « Pseudo-second order model for sorption processes » , Process Biochemistry , Vol 34 ,451–465, 1999.

[56] N. Bouziane, « Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » , Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine, 2007.

[57] N. BOUZIANE , « Elimination du 2 mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » , Thèse de Magister en Chimie , Universite Mentouri De Constantine ,2007 .

[58] G. Limousin , « Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement » , Applied Geochemistry ,Vol. 22, 294-275, 2007.

[59] Ch.E. Chitour, « physico-chimie des surfaces », tome 2, deuxième édition, Office des Publications Universitaires, 135-140, 1981.

[60] H. M. F. Freundlich, « Over the Adsorption in Solution » , The Journal of Physical Chemistry, Vol. 57, pp. 385-471, 1906.

[61] A. Imran Ali et al **,** « Advances in water treatment by adsorption technology » , Natural protocol, vol.1 N°6 , 2007.

[62] M.C. Carmen **,**« procédé AD-OX d'élimination des polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) » ¸Thèse pour l'obtention du grade de Docteur de l'Institut National Polytechnique de TOULOUSE, p A , 2007.

[63] A. BHATNAGAR et al , « Biosorption optimization of nickel removal from water using Punica granatum peel waste » , Colloids and Surfaces B: Bio interfaces 76 ,544–548, 2010.

[64] R. Pavie , « De nouveaux développements dans l'utilisation du charbon actif en poudre, L'eau, L'industrie, Les Nuisances, CECA » , 73(108) , 1987.

[65] B. BOUKHARI , « Fabrication et application du charbon actif (carbone activé) a partir des noyaux des dattes » , Mémoire présentée du diplôme de Master en : Génie des Procédés , Université Mohamed Khider – Biskra , Juin 2015 .

[66] N.M. OSMOND , « Activated carbon fiber adsorbent materials », Adsorption Science & Technology, 18(6), 529-539,2000 .

[67] K. WILLEKE et al , « Microbial stress, bounce and re-aerosolization in bioaerosol samplers » , Journal of Aerosol Sciences 26(1), S883-S884, 1995 .

[68] M.L.SEKIRIFA , « Étude des propriétés adsorbants des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux »¸ Thèse de *Doctorat,* Université De Badji Mokhtar-Annaba *, 2013.*

[69] Z. M . MEXENT , « Élimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette » ,Thèse de Master en Chimie des Matériaux , Laboratoire Pluridisciplinaire des Sciences (LAPLUS) de l'ENS - GABON , 2012.

[70] I. GUERRADI , et al , « L'utilisation industrielles du charbon actif » , mémoire de licence en science de la matière , UNIVERSITE Amar Thaldji-Laghouat , Algérie , 2013 .

[71] A. Catherine , « élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur le charbon actif » , Thèse pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de TOULOUSE, chap1. p8 et 9 , 2009.

[72] A.M. PUZIY et al , « Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties » , Carbon (40), 1493-1505 , 2002 .

[73] Y. OTAKE et al , « Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous by air and nitric acid treatment » , Carbon 31(1), 109-121 , 1993 .

[74] H.P. BOEHM , « Third international conference on carbon black », Mulhouse (France) , 25-26 , 2000 .

[75] K. BHABENDRAM , « Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons » , Carbon 37, 1323–1332, 1999 .

[76] A. LISOVSKII et al , « Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid : II. Effect of preheating on the adsorption properties » , Carbon , Vol .35, N°10-11 , PP.1645-1648 , 1997.

[77] P.A. QUINLIVAN et al , « Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution » , Carbon , vol 40 (12) , pp. 2085-2100, 2002.

[78] F. JULIEN , « Contribution a l'étude des mécanismes de l'adsorption de molécules organiques sur différents types de charbons actifs » ,Thèse de Doctorat de Chimie et Microbiologie de l'eau, Université de Poitiers, 1994.

[79] M. ZIATI , « Adsorption et électro sorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement » , thèse doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba , 2012.

[80] I. HMID , « Contribution a la valorisation alimentaire de la grenade marocaine (punica granatum l.) : caractérisation physicochimique, biochimique et stabilité de leur jus frais » ,Thèse de Doctorat , Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Docteur

en cotutelle entre l'Université d'Angers (France) et l'Université de Béni Mellal (Maroc) ,2013.

[81] S. CHAHNEZ , « Effet de l'Irradiation sur les propriétés antioxydants, antimicrobiennes & cytoprotectrices de l'écorce de Punica granatum » ¸Thèse de mastère en sécurité sanitaire des aliments ,Université De Carthage ,2013 .

ANNEXE

ANNEXE :

V.4.2. Les Courbe d'étalonnage

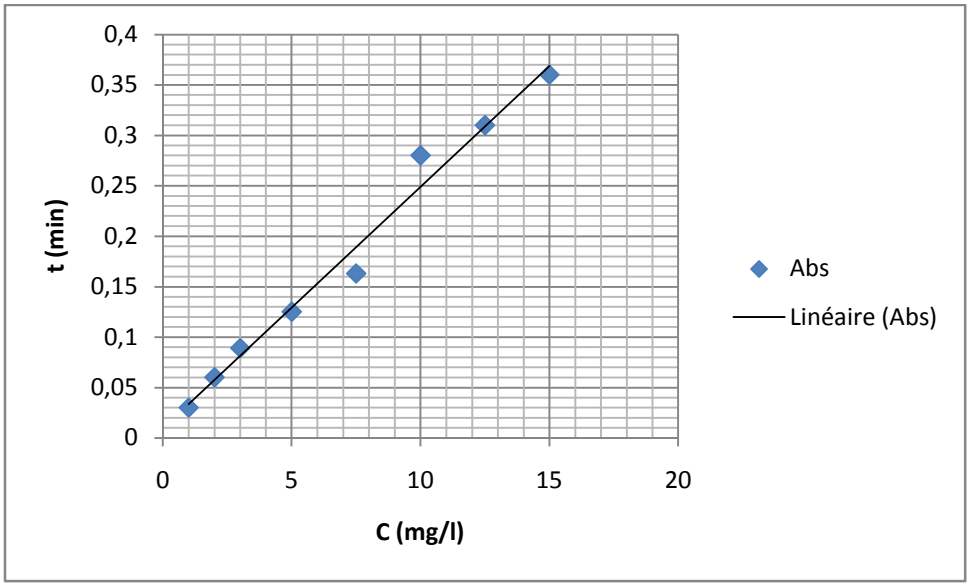


Figure . 1 : Courbe d'étalonnage de Cadmium .

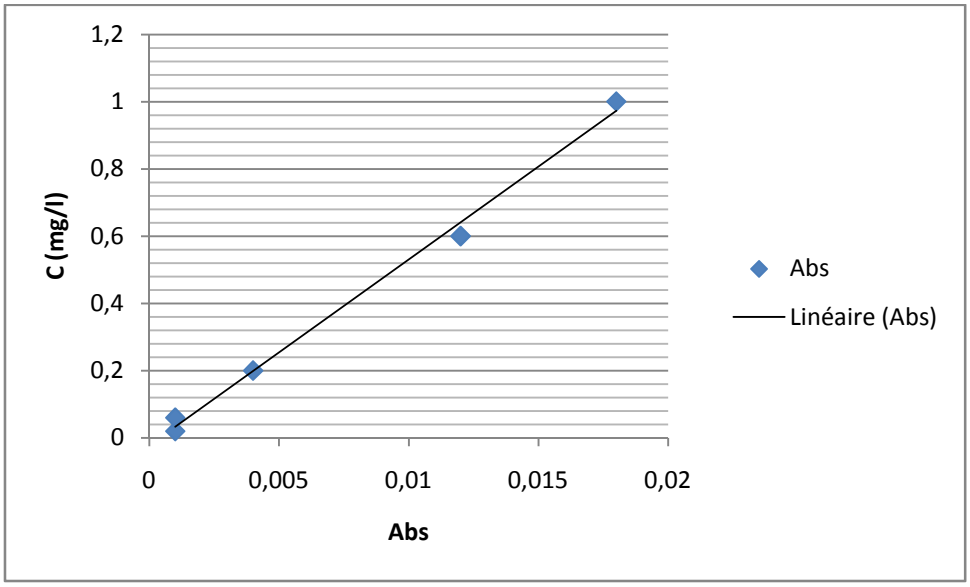


Figure . 2 : Courbe d'étalonnage de Fer .

V.5.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

V.5.7.1. Modèle de Langmuir

- ✓ **Pour le Cadmium**

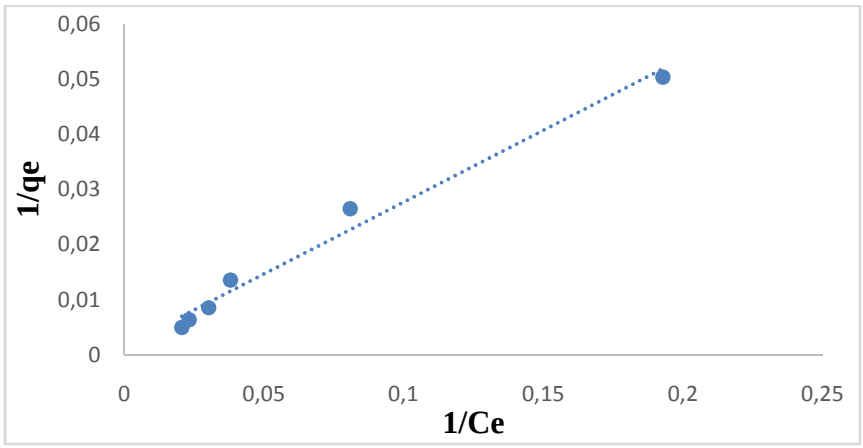


Figure V.5.7.1.a : Modélisation des isothermes d'adsorption de Cadmium à température T=10°C selon le modèle de Langmuir

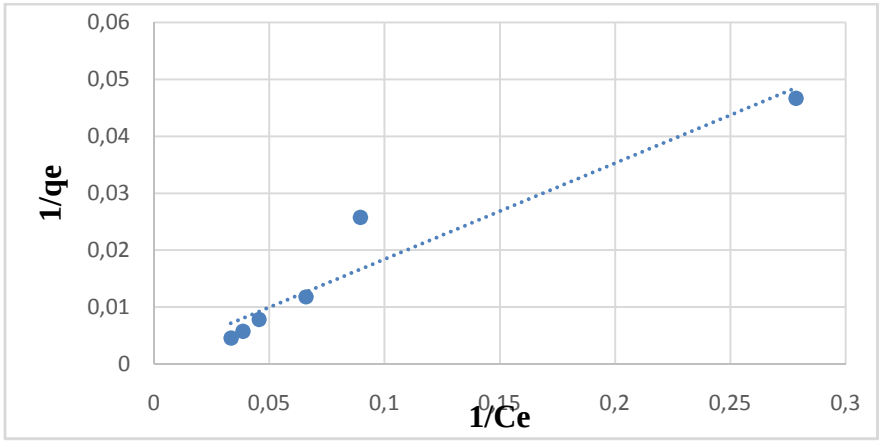


Figure V.5.7.1.b : Modélisation des isothermes d'adsorption de Cadmium à température T=35°C selon le modèle de Langmuir

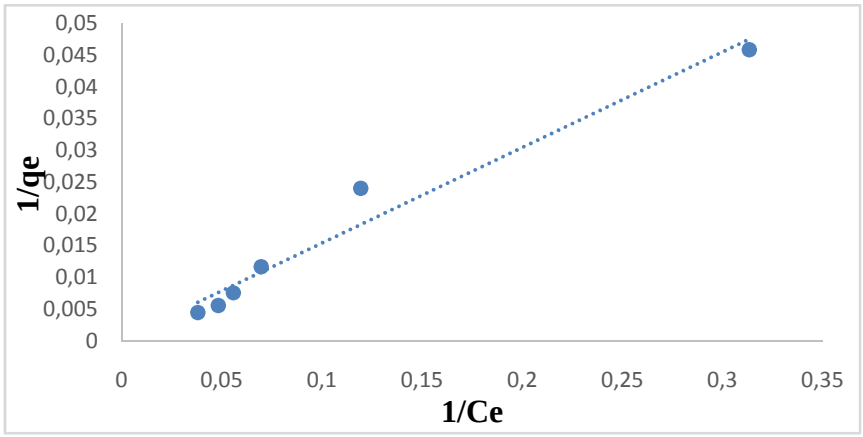


Figure V.5.7.1.c : Modélisation des isothermes d'adsorption de Cadmium à température T=45°C selon le modèle de Langmuir

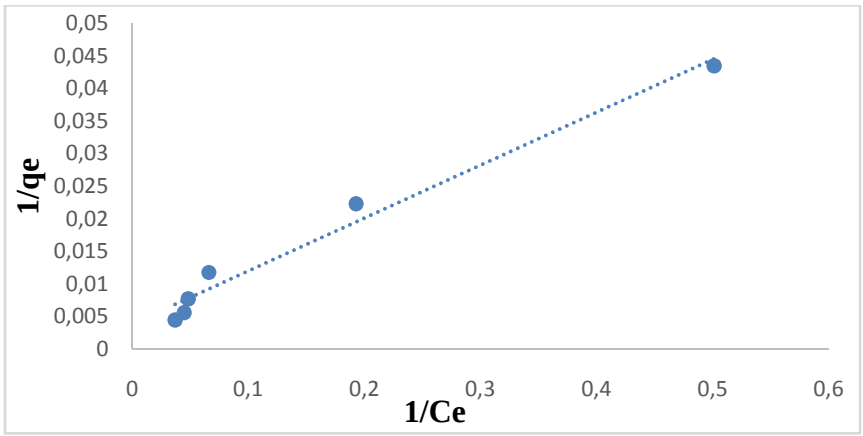


Figure V.5.7.1.d : Modélisation des isothermes d'adsorption de Cadmium à température T=55°C selon le modèle de Langmuir

✓ **Pour le fer**

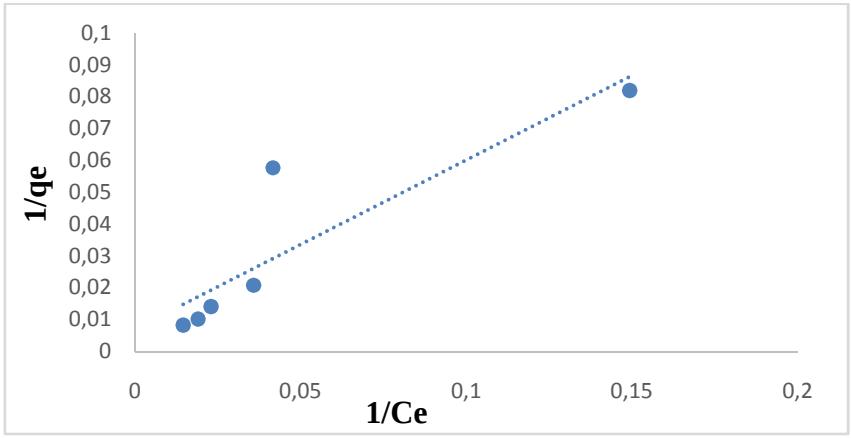


Figure V.15.e : Modélisation des isothermes d'adsorption de Fer à température T=10°C selon le modèle de Langmuir

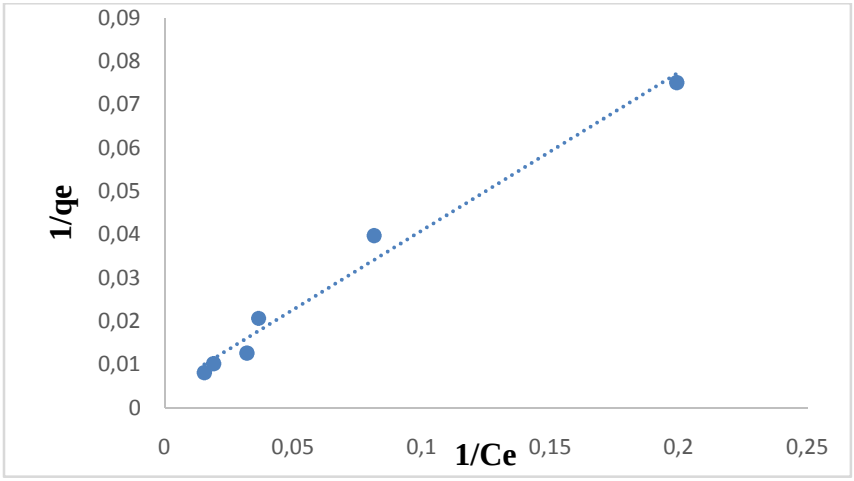


Figure V.15.f : Modélisation des isothermes d'adsorption de Fer à température T=35°C selon le modèle de Langmuir

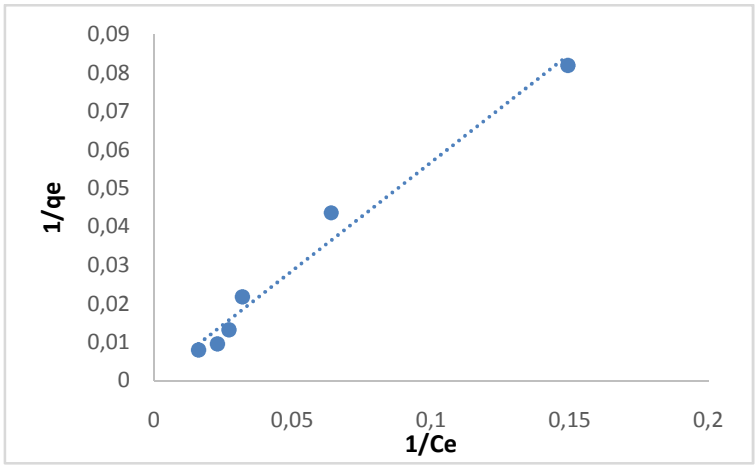


Figure V.15.g : Modélisation des isothermes d'adsorption de Fer à température T=45°C selon le modèle de Langmuir

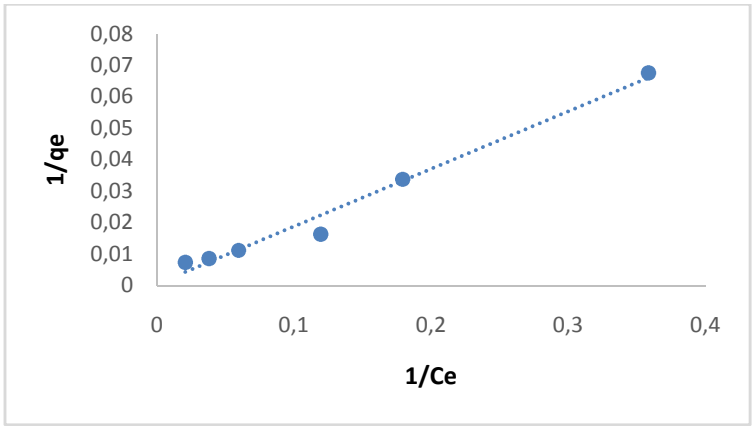


Figure V.15.h : Modélisation des isothermes d'adsorption de Fer à température T=55°C selon le modèle de Langmuir .

V.5.7.2. Modèle de Freundlich

- ✓ **Pour le Cadmium**

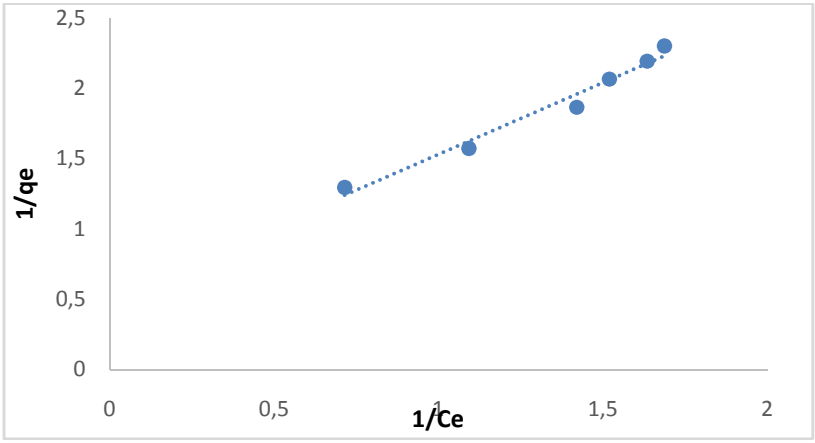


Figure V5.7.2.a : Modélisation des isothermes d'adsorption de cadmium à température T= 10°C selon le modèle de Freundlich.

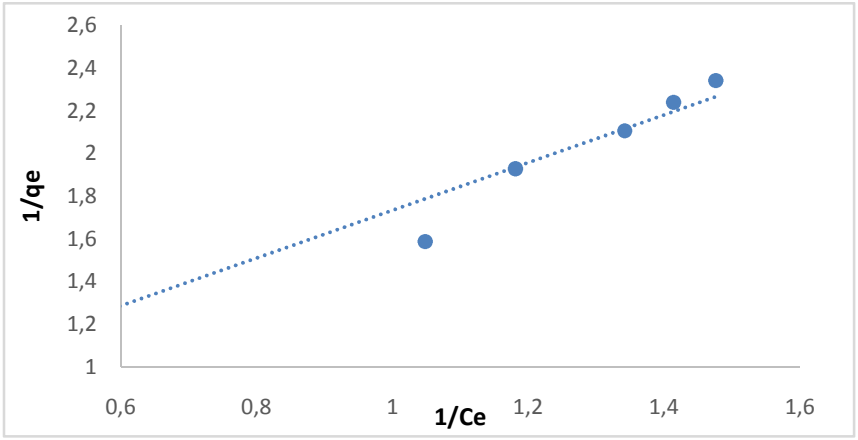


Figure V5.7.2.b : Modélisation des isothermes d'adsorption de cadmium à température T= 35°C selon le modèle de Freundlich.

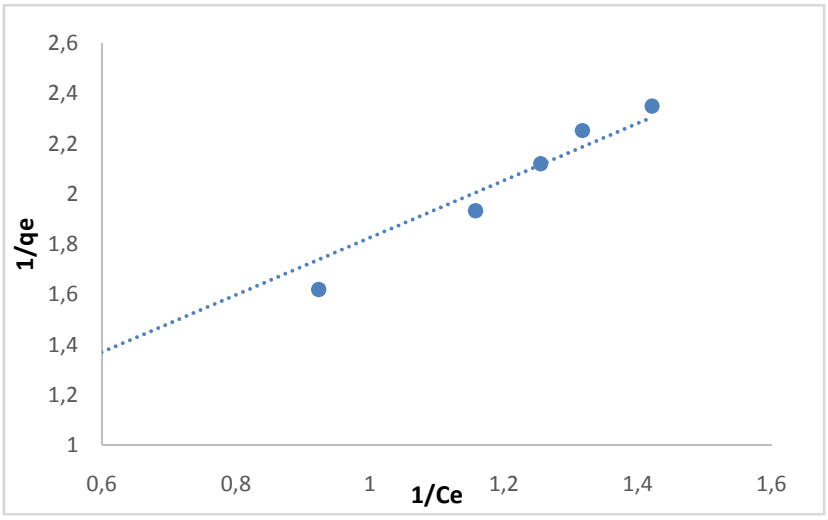


Figure V5.7.2.c : Modélisation des isothermes d'adsorption de cadmium à température T= 45°C selon le modèle de Freundlich

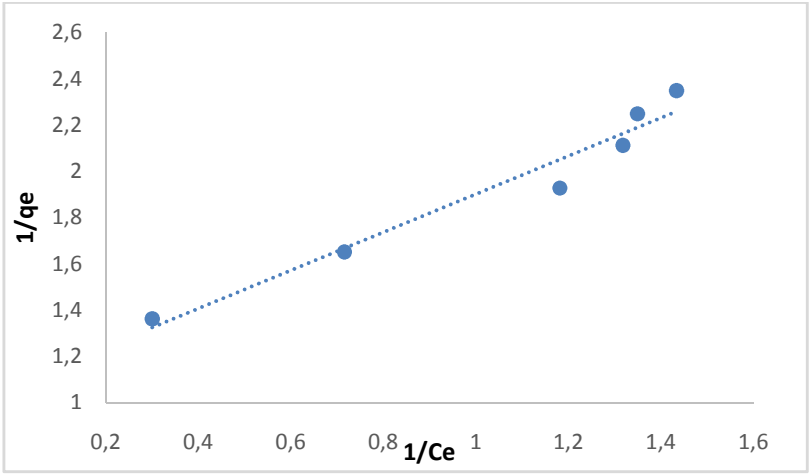


Figure V.5.7.2.d : Modélisation des isothermes d'adsorption de cadmium à température T= 55°C selon le modèle de Freundlich.

✓ **Pour le Fer**

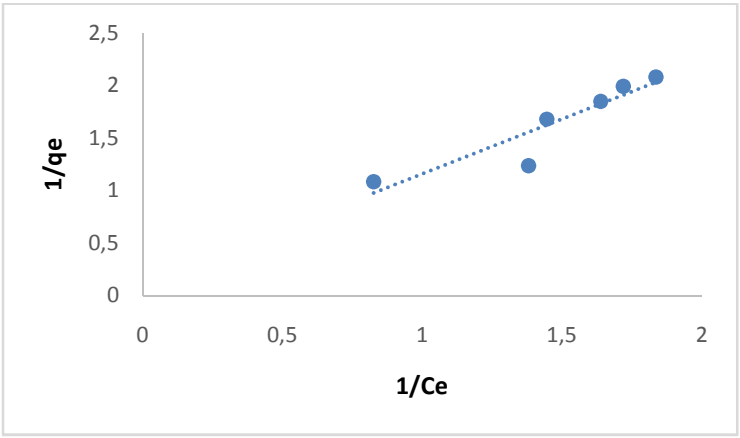


Figure V.5.7.2.e : Modélisation des isothermes d'adsorption de Fer à température T= 10°C selon le modèle de Freundlich.

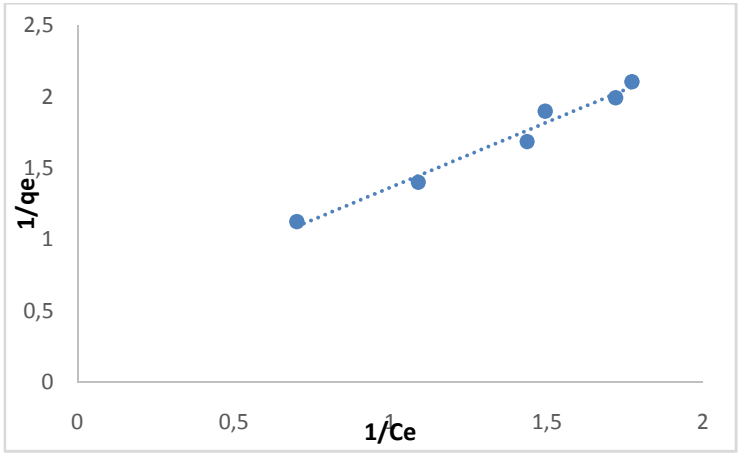


Figure V.5.7.2.f : Modélisation des isothermes d'adsorption de Fer à température T= 35°C selon le modèle de Freundlich.

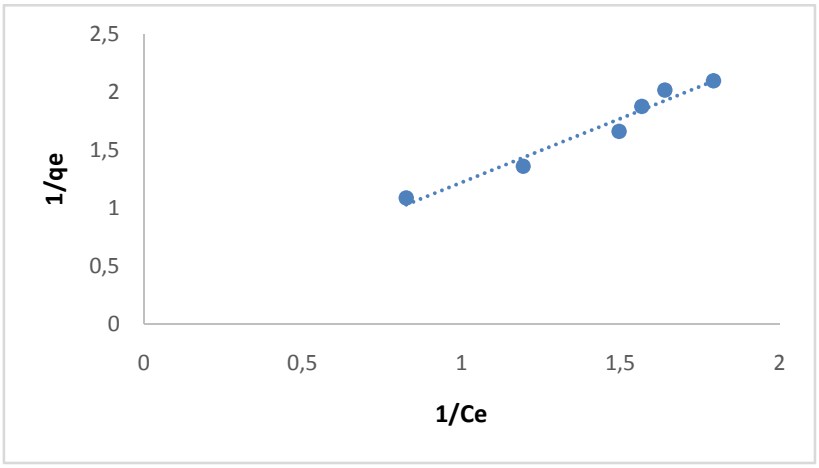


Figure V.5.7.2.g : Modélisation des isothermes d'adsorption de Fer à température T= 45°C selon le modèle de Freundlich.

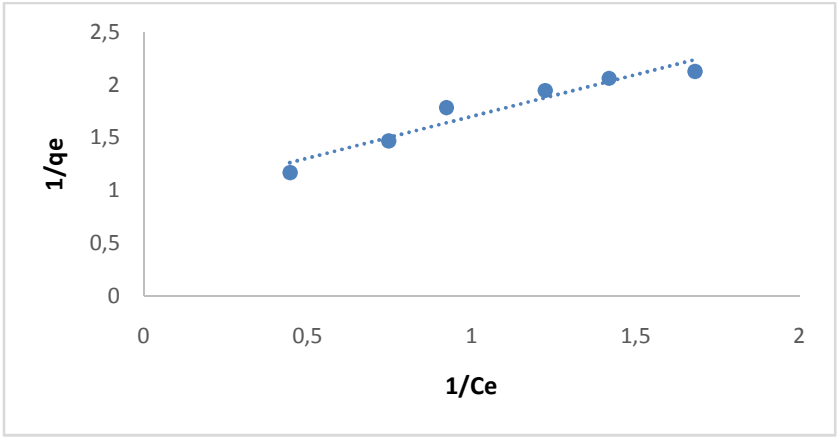


Figure V.5.7.2.h : Modélisation des isothermes d'adsorption de Fer à température T= 55°C selon le modèle de Freundlich.