REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE

MINISTEREDE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des Sciences Appliquées Département De Génie des Procédés

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Science et Technologie

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Présenté Par:

BENFRIHA Houria

BENSACI Zineb

Thème:

Valorisation des déchets d'une variété de palmier de la région d'Ouargla Application à l'élimination des métaux lourds

Soutenu publiquement le26 /06/2021

Devant le jury composé de:

Mell	MOUKHBI Yasmina	MCB (UKM Ouargla)	Présidente
Mme	BEN ABDESSELAM Soulaf	MCA (UKM Ouargla)	Examinatrice
Mell	AKCHICHE Zineb	MAA (UKM Ouargla)	Encadreure

Année Universitaire:2020/2021

Remerciements

*Nous remercions **ALLAH** tout puissant de nous avoir accordé volonté et patience dans l'accomplissement de ce travail à terme.*

Nous tenons à remercier tout le personnel du laboratoire de Génie des procédés.

Je remercie les cadres du Centre de Recherche Scientifique et Technique et Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) et les cadres de centre de recherche scientifique qui m'ont aidé à la réalisation de différentes analyses.

Nous remercions le professeur SIGNAI Ajal d'avoir répondu à nos questions.

Nous remercier notre encadreure AKCHICH Zineb

Son suivi et ses conseils lors de la réalisation de notre mémoire.

Aussi remercier mesdames les membres du jury pour leur précieux temps accordé à l'étude de notre mémoire.

Enfin nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

A mes très chers parents ma mère, que Dieu la préserve, et mon cher père, que dieu lui fasse miséricorde pour leur soutient et encouragement durant toutes mes années d'études et sans lesquels je n'aurais jamais réussi.

A mes frères et mes sœurs ***saida, lyamna, sarra ,hizia ,azzddine et atman.***

A mes amis qui est toujours à mes cotés sourtout ***chouchou, sidra, amel, nourhane*** *et* ***liela*** *vos encouragements constants ont toujours été pour moi des plus précieux.*

À toutes ma famille ben friha pour tout l'encouragement et le soutien que j'ai trouvé au près de vous.

Je vous aime tous et j'espère que la vie vous préservera plein de bonheur, de réussite, de prospérité et une très bonne santé.

BENFRIHA Houria

Dédicaces

A mes très chers parents pour leur soutient et encouragement durant toutes mes années d'études .

Et mes frères et mes sœurs.
Et à tous mes amis surtout Rima Rania Marwa
Pour tout l'encouragement et le soutien que j'ai trouvé Auprès de vous.

A toute personne ayant contribué à ce travail de près ou de loin.

Je vous aime tous et j'espère que la vie vous préservera plein de bonheur, de réussite, de prospérité et une très bonne santé.

BEN SACI Zineb

RESUME :

Le dévelopement des procédés d'adsorption sur charbon actif est un domaine de recherche d'actualité et la valorisation des sous-produits agricoles dans cette optique connaît actuellement un essorremarquable en Algérie.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail. Il s'agit d'une part de préparer du charbon actif à partir de biomasse qui sont les dattes (lahchef) dans leurs formes traitées thermiquement et chimiquement et d'autre part d'évaluer leur capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb et du fer.

Les caractéristiques des charbons préparés ont été déterminées par l'analyse spectrale infrarouge (FTIR), microscopie avec un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Les expériences d'adsorption du plomb et du fer sur les deux adsorbants ont été réalisées avec plusieurs variables opératoires: temps de contact, pH, la masse d'adsorption , et concentration initiale du soluté.

Les résultats trouvés que avec la solution synthétique de métaux montrent que les deux adsorbants valorisés peuvent être considérer comme une alternative à faible coût pour éliminer les métaux lourds (fe et Pb) des rejets industriels.

les mots clés : adsorption , environnement ,métaux lourds ,agro-ressource , traitement des eaux

الملخص

يعتبر ميدان استعمال طرائق الامتصاص باستعمال الفحم المنشط من الميادين الحديثة في البحث العلمي حيث عرف استعمال المنتوجات الفلاحية في هذا الاتجاه البحثي انطلاقة متميزة في الجزائر.

في هذا الاطار يدخل هذا العمل البحثي حيث تم في مرحلة اولى تحضير الفحم المنشط انطلاقا من التمور (الحشف) ,و في المرحلة الثانية تم تجريب قدرة الامتصاص باستعمال عنصر الرصاص و الحديد لدى كل نوع من الفحم المنشط على حدى .

ان تحديد الخواص الكيميائية و الفيزيائية للفحم المنشط تم بعدة طرق منها طيف الاشعة تحت-الحمراء وجهاز المسح الالكتروني .عند تجريب قدرة الامتصاص على الفحمين النشطين تم دراسة هذه القدرة انطلاقا من عدة متغيرات كمدة التماس درجة الحموضة كتلة الامتزاز وكدا التركيز الاولي للمادة الملوثة.

من خلال تجريب العنصرين وكذا العينات المحضرة اتضح لنا استعمال الفحم المنشط انطلاقا من التمر(الحشف) يمكن اعتبارها حلا ناجحا لتصفية السوائل الصناعية من المعادن الثقيلة.

الكلمات المفتاحية : الامتزاز ، البيئة ، المعادن الثقيلة ، الموارد الزراعية ، معالجة المياه

Abstract

The development of activated carbon adsorption processes is a current area of research and the development of agricultural by-products in this context is experiencing a remarkable expand in Algeria.

It is in this context that this work takes place. It is in one hand preparing activated carbon from biomass that are dates (lahchef) in their thermally and chemically processed forms and in second hand to assess their adsorption ability to lead and iron

The characteristics of the prepared carbons were determined by FT infrared spectral analysis (FTIR), microscopy analysis with a scanning electron microscope (SEM).

The adsorption experiments of chromium and lead on the two adsorbents were performed with several operating variables process: contact time, pH , the adsorption mass and solute initial concentration.

The results founded with the synthetic solution of metals showsthat both valued adsorbents can be regarded as a low cost alternative for removing heavy metals (fe and Pb) of industrial waste.

The keywords : adsorption, environment, heavy metals, agro-resource, water treatment

Liste des figures

N°	Titre	page
II. 1	Etapes décrivant le phénomène d'adsorption	22
II. 2	Schéma de l'adsorption physique	22
II. 3	Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant	24
II. 4	Structure du volume poreux d'un bon adsorbant	25
II. 5	Les isothermes d'adsorption en phase liquide	28
II. 6	Modèle d'adsorption en monocouche	30
II. 7	Modèle d'adsorption en multicouches	30
II. 8	Charbon actif	36
II. 9	Réactions d'activation physique	38
II.10	Schéma général de fabrication des charbons actifs	39
II. 11	Différentes formes de charbon actif.	40
II. 12	Représentation schématique des différents types de pores	42
III. 1	Préparation du charbon actif	48
III. 2	Les étapes de fabrication du charbon actif	48
III. 3	Microscope Electronique à Balayage.	49
III. 4	un spectromètre d'adsorption UV-Visible	50
IV. 1	CC à 400°C (1.00Kx)	52
IV. 2	biomasse (1.00Kx)	52
IV. 3	CC à 700°C (2.50Kx)	52
IV. 4	Spectre IR de CC à700°C.	59
IV. 5	Spectre IR CC à 400°C.	60
IV. 6	Spectre IR de biomasse (lahchef)	60
IV. 7	Influence de temps de contact sur l'adsorption des métaux par le charbon obtenu	61
IV. 8	Influence de la concentration initiale sur l'adsorption des métaux par le charbon obtenu	62
IV. 9	Rendement d'adsorption du Pb	63
IV.10	Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption des métaux	64
IV.11	Effet du pH sur l'adsorption des métaux	64
IV.12	Rendement d'adsorption du fe	65

Liste des Tableaux

N°	Titre	page
I. 1	Classification périodique des éléments	7
I. 2	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	10
I. 3	Normes de rejet d'effluent en Algérie	11
I. 4	Caractéristiques physico-chimiques du plomb	12
I. 5	Propriétés chimiques du cuivre	15
II. 1	Classification de la forme des charbons actifs	44
II. 2	Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC	45
IV. 1	Composition des adsorbants valorisés par FTIR	59

Liste des abréviations

MEB	Microscopie Electrique à Balayage
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
CC à 400 °C	Charbon Carbonisé à 400 °C
CC à 700 °C	Charbon Carbonisé à 700 °C
STEP	Stations d'Epuration
ETM	Élément trace métallique

CAP : charbon actif en poudre

CAG : charbon actif en grains

CAT : charbon actif texture

Sommaire

Remerciements ..... /
Dédicaces ..... /
Resume..... /
Liste des figures..... /
Liste des Tableaux ..... /
Liste des abréviations……/
Sommaire……../
Introduction Générale 1
CHAPITRE I : Généralités sur les métaux lourds et environnement
I.1. Introduction 3
I.2. Définition 4
I.3. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement 5
I.3.1. Effet sur la santé 5
I.3.2. Effet sur l'environnement 7
I.4. Source d'émission.....7
I.5. Les rejets des métaux lourds dans l'eau 8
I.6. Métaux lourds.....9
I.6.1. Le plomb 9
I.6.1.1. Caractéristiques et propriétés 9
I.6.1.2. Caractéristiques physico-chimiques 10
I.6.1.3. Contamination de l'eau 10
I.6.1.4. Toxicité.....10
I.6.2. Le Cuivre 12
I.6.2.1. Origine des contaminations.....12
I.6.2.2. Propriétés chimiques 13
I.6.2.3. Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement.....13
I.6.3. Le Fer 13
I.6.3.1. Identité du fer.....13
I.6.3.2 Propriétés chimiques du fer 14
I.6.3.3 Toxicité du fer.....15
Conclusion 16
Chapitre II: Elimination des ions de métaux lourds
II.1. Introduction.....17
II.2. Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds.....17
II.2.1. Procédés de transfert liquide-solide 17

II.2.1.1. Electrolyse 17
II.2.1.2. Précipitation....17
II.2.1.3. Echange d'ion 18
II.2.1.4. Adsorption 18
II.2.2. Procédés de transfert membranaire....19
II.2.2.1. Osmose inverse 19
II.2.2.2. Electrodialyse 19
II.2.3. Procédés biologiques 19
II.2.3.1. Phénomène de biosorption....19
II.3. Définition et description générale de l'adsorption 20
II.4.Paramètres influant sur l'adsorption....21
II.5. Comment l'adsorption a-t-elle lieu ?....21
II.6. Type d'adsorption 22
II.6.1. Physisorption 22
II.6.2. Chimisorption 23
II.6.3. Application 23
II.7. Description du mécanisme d'adsorption 24
II.8. Équilibre d'adsorption sur un solide....25
II.8.1. Cinétique d'adsorption 25
II.9. Isothermes d'adsorption 26
II.9.1. Classification des isothermes d'adsorption. 26
II.9.2. Modèle d'isotherme d'adsorption 28
II.9.2.1. Modèle de Langmuir 28
II.9.2.2. Théorie de BET....30
II.9.2.3. Modèle de Freundlich....31
II.10. Types d'adsorbants 32
II.10.1. Charbons actifs 32
II.10.2. Adsorbants minéraux 33
II.10.2.1. L'argile 33
II.10.2.2. La zéolithe 33
II.10.2.3. L'alumine activée....33
II.10.2.4. Le gel de silice 33
II.10.3. Adsorbants à base de polymère 33
II.11. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption 34
II.11.1. La température....34
II.11.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat....34

II.11.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant 34
II.12. Application de l'adsorption en phase liquide 35
II.13 Généralités sur le charbon actif 35
II.13.1.Charbon actif 35
II.13.2.Fabrication du Charbon actif 36
II.13.2.1. Activation physique 37
II.13.2.2.Activation chimique 38
II.13.3.Comparaison des deux procédés d'activation 39
II.13.4. Description et propriétés des charbons actifs 39
II.13.4.1.Charbon actif en poudre (CAP) 39
II.13.4.2.Charbon actif en grains (CAG) 40
II.13.4.3. Charbon actif texture(CAT) 40
II.13.5. Utilisations 42
II.13.5.1. Filtration 42
II.13.5.2. Chimie 43
II.13.5.3.Industrie 43
II.13.5.4. Alimentation 43
II.13.5.5.Raffinage de la canne à sucre 43
II.13.5.6. Produits alimentaires biochimiques 44
II.13.5.7.Lactose 44
II.13.5 8. Huiles végétales et huiles de poissons 44
II.13.5.9.Médecine 44
Conclusion 45

Chapitre III : Matériels Et Protocoles Expérimentales

Matériels et Méthodes 46
1. Matériels 46
1.1. Matériels et produits chimiques utilisés 46
2. Méthodes 46
2.1. Préparation du charbon actif 46
2.2. Mode opératoire 47
3. Caractérisation de charbon actif 49
3.1.Microscopie électronique à balayage: 49
3.2.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier 49

Chapitre IV : résultats et discussion

IV.1 .caractérisation de charbon valorisé 52
1.1. 1analyse par MEB 52

1.2. analyse par FTIR 53
IV.2. Etude des paramètres d'adsorption des métaux lourds 55
a) Le temps de contact 55
b) La concentration initiale en métal 55
c) Rendement des deux adsorbants 57
d) Effet de la masse de l'adsorbant 57
e) Effet du pH 58
f) Rendement de Fer 59
Conclusion générale 61
Référence Bibliographique 61

Introduction Générale

Introduction Générale

La tâche actuelle du spécialiste en traitement des eaux ne consiste pas uniquement à appliquer des principes connus, étant donné que la croissance démographique et l'industrialisation, ont augmenté la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les rivières et les lacs,ce qui a donné naissance à de nouveaux problèmes (les virus, les métaux lourds et les micropolluants…), et a engendré autant de risques que le spécialiste doit résoudre techniquement et de façon économique.

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. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine végétaux avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds. Parmi ces matériaux, les Dattes restantes ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption.

L'adsorption par les charbons actifs commerciaux est connue comme une meilleure technique de traitement des eaux polluées par les métaux lourds. Ces dernières années les biosorbants sont de nouveaux adsorbants développés dans la protection de l'environnement. Ils sont abondants, moins couteux et permettent une très bonne élimination des métaux lourds.

Elaborer des charbons à partir des déchets agricoles permet d'une part de les éliminer et d'autre part d'optimiser le rendement et les coûts de production des exploitations.

L'objectif de notre travail est d'éliminer certains métaux lourds par adsorption sur un support obtenu à partir des sous-produits naturels à savoir les Dates restantes (lahchef) . Le principe de notre choix repose surtout sur des considérations purement économiques, car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels, n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant, soit à l'état brut ou après certaines opérations ne nécessitant pas de grand investissement en apport d'énergie ou de matière, afin d'une

amélioration notable de leur efficacité car le degré d'investissement conditionnera le choix d'un support donné.

Dans ce contexte, notre contribution consiste à la valorisation des déchets végétaux (les Dattes restantes lahchef) et l'étude de leur pouvoir adsorbant vis-à-vis des métaux lourds.

Ce mémoire comporte quatre chapitres:

- ✓ Dans le premier chapitre nous donnons des généralités sur les métaux lourds et environnement .
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à l' élimination des ions de métaux lourds ainsi que les technique de traitement ,l'adsorption ,le charbon actif .
- ✓ Le troisième chapitre nous présentons la procédure expérimentale (protocoles et méthodes) .
- ✓ le quatrième chapitre est consacré à la résultat et discutions.

Une conclusion générale et des suggestions et recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail sont données en dernier.

CHAPITRE I :

Généralités sur les métaux lourds et environnement

CHAPITRE I : Généralités sur les métaux lourds et environnement

I.1. Introduction

Les métaux lourds sont naturellement présents dans les roches et les sols. La présence des gisements métallifères contribue à la contamination métallique des eaux. Néanmoins, l'essentiel provient des apports d'origines industrielles, qu'il s'agisse des exploitations minières, des activités industrielles anciennes, ou des activités actuelles.

Les éléments métalliques surveillés sont le fer, le chrome, le zinc, le nickel, qui sont utiles au monde vivant en très faibles quantités, et les métaux lourds, dont on ne connaît aucune utilité pour l'homme, et qui ont la propriété de s'accumuler dans la chaîne alimentaire : mercure, cadmium, plomb, arsenic, etc.

Les métaux lourds ont un fort caractère bioaccumulatif et ont la particularité de ne pouvoir être éliminés. Ils changent simplement de forme. Au-delà d'un certain seuil, ils deviennent des toxiques importants pour l'homme [1]. Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité). En effet, à coté des formes minérales les plus simples (exemple : Pb2+), les métaux lourds peuvent aussi exister sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le plomb tétraéthyl des essences) mais aussi sous forme de complexes :(le salicylate de plomb, provenant de la compléxation du plomb avec une substance humique des sols) ou encore sous forme de chélate (exemple plomb-EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soit la transformation qu'elles subissent lors de leur cheminement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité [2].

Le classement des métaux lourds par ordre de toxicité est le suivant :

$$Hg^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{6+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} \text{ [3]}$$

Dans ce chapitre nous exposerons successivement, la signification du terme « métaux lourds », les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement et leurs impacts sur l'homme.

Ensuite nous donnerons quelques généralités sur les métaux lourds ; notamment le métal cible de notre étude i.e. le plomb et les autres métaux que nous avons utilisés à savoir ; le fer et ainsi que quelques procédés d'élimination de ces métaux.

I.2. Définition [4, 5]

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

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

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5 [6],
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z = 11),
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C6H5N). Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

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

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 (tableau I.1), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement.

Tableau I. 1 : Classification périodique des éléments [7].

Bloc S																	Bloc p
H		Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

I.3. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement

I.3.1. Effet sur la santé [8, 9]

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres.

Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes sont :

- Irritabilité
- Peur
- Nervosité
- Inquiétude
- instabilité émotionnelle
- perte de confiance
- timidité (symptôme principal chez les adolescents)
- indécision
- perte de la mémoire immédiate
- toutes les sortes d’insomnies
- dépression

Symptômes neurologiques :

- fourmillement des mains
- sentiment de brûlure constante avec endormissement des membres inférieurs (symptôme caractéristique des perturbations dues au mercure)
- léger tremblement des mains.

Symptômes de la tête :

- saignement des gencives
- gencives qui se retirent mettant l'os du maxillaire à nu
- dents qui bougent
- mauvaise haleine
- sentiment de brûlure sur les lèvres, la langue et le visage
- abcès buccaux
- vertiges
- sifflement dans les oreilles
- troubles de l'audition
- difficultés oculaires (baisse de la vision des contrastes et des couleurs dues à des dépôts de métaux lourds dans le cervelet)

Symptômes digestifs :

- allergies alimentaires, particulièrement aux œufs et au lait
- coliques

Symptômes cardiaques :

- arythmie due aux dépôts de métaux lourds dans les nerfs commandant l'activité cardiaque
- problèmes de pression (à ce sujet une étude à long terme effectuée sur 10.000 patients démontre qu'après six mois de traitement au DMPS, c'est un chélateur, les problèmes de pression avaient disparu et que le taux de cholestérol s'était normalisé).

I.3.2. Effet sur l'environnement [10-15]

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson. Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS.

I.4. Source d'émission

Les principales industries polluantes sont la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement de surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries (voir tableau I.2), le verre, la photographie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie, La circulation routière génère des pollutions aux plomb et zinc [16].

L'élimination de ces pollutions passe par plusieurs types de processus dont les procédés physicochimiques, la concentration-évaporation mais la diversité des polluants complexifie les méthodes de traitement.

En règle générale, on retiendra que pour éliminer les métaux, il est nécessaire de les rendre solubles. Ceux ci sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ils sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas en elles-mêmes de danger à proprement parler. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques, vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants.

Outres ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds participent à leurs diffusion dans l'environnement.

Tableau I. 2 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [17].

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

I.5. Les rejets des métaux lourds dans l'eau

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 [18].

Le tableau (I.3) présente les normes de rejet d'effluents, à titre indicatif, par rapport aux métaux lourds en Algérie.

Tableau I. 3 : Normes de rejet d'effluent en Algérie [18].

Métal	Concentration (mg/L)
Al	3
Cd	0,2
Cr (total)	0,5
Fe	3
Mg	1
Hg	0,01
Ni	0,5
Pb	0,5
Cu	0,5
Zn	3

I.6. Métaux lourds

I.6.1. Le plomb

Est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (Galène) [19]. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (Cérusite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique.

I.6.1.1. Caractéristiques et propriétés

.Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour formés les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux d chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates [20]. Quand au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences [21].

I.6.1.2. Caractéristiques physico-chimiques

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau (I.4).

Tableau I. 4 :Caractéristiques physico-chimiques du plomb [22].

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 ± 0,1 u
Masse volumique	11,35 g·cm -3 (20 °C)
Température de Fusion	327,46 °C
Température d'ébullition	1 749 °C

I.6.1.3. Contamination de l'eau

Le plomb peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration...). Le plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Eliminé de l'eau soit par migration vers les sédiments où il est retenu par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, soit par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure), ce qui réduit le risque de contamination du milieu aquatique à court terme. La quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH [23]. Néanmoins, d'importantes quantités de plomb stockées dans les sédiments depuis plusieurs années pourraient être libérées à la suite de perturbations climatiques et entraîner une pollution hydrique.

Le plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension. En moyenne les rivières contiennent entre 3 et 30 ppb. L'eau de mer contient de faibles quantités de plomb 2-30 ppt [24].

I.6.1.4. Toxicité

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérée dangereuse. Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [25].

I.6.1.4.1. Principaux effets toxiques pour l'homme

A. Chez l'adulte [26]

Le saturnisme désigne l'ensemble des manifestations de l'intoxication par le plomb. Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal mais ses principaux organes cibles sont : le système nerveux, les reins et le sang

Le système nerveux :

Le plomb est responsable d'atteintes neurologiques. En cas d'intoxications massives, l'effet neurotoxique du plomb peut se traduire par une encéphalopathie convulsivante pouvant aller jusqu'au décès. En cas d'intoxication moins sévère, on a observé des troubles neurocomportementaux et une détérioration intellectuelle.

La moelle osseuse et le sang :

Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des globules rouges et à une anémie.

Le cancer :

Plusieurs études épidémiologiques ont tenté de mettre en évidence la cancérogénieté du plomb. L'administration de fortes doses de plomb a induit des cancers du rein chez de petits rongeurs. En revanche, il n'a pas été mis en évidence de surmortalité par cancer dans les populations exposées au plomb. Contenu de l'ensemble de ces études, le plomb est considéré comme une substance cancérigène possible pour l'homme [27].

La reproduction :

Stérilité, mortalité, morbidité post-natale et perturbation du système endocrinien.

B. Chez l'enfant [28]

Le risque d'intoxication saturnique est plus élevé chez les jeunes enfants, plus particulièrement de 1 à 3 ans : L'absorption digestive des dérivés du plomb est plus importante que chez l'adulte à exposition égale, l'organisme de l'enfant absorbe 50 % du plomb ingéré, tandis que la proportion chez l'adulte est seulement de 5 à 7 %, les effets toxiques, à imprégnation égale, en particulier sur le système nerveux central en développement, sont plus importants et plus sévères. Le système nerveux central des enfants est particulièrement sensible à

l'action toxique du plomb. Une encéphalopathie aiguë convulsivante apparaît généralement lorsque la plombémie est de l'ordre de 1.000 g/l. Une exposition de courte durée à de fortes doses de plomb peut provoquer des vomissements, de la diarrhée, des convulsions, le coma ou même la mort.

I.6.2. Le Cuivre

Elément chimique de numéro atomique Z = 29. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés.

En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en fond un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniaque, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [32].

I.6.2.1. Origine des contaminations

Le cuivre est un métal très employé dans les alliages, parmi lesquels le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, zinc et nickel), et dans l'industrie électrique. Il est également répandu dans les réseaux de distribution du fait de sa résistance à la corrosion. Les sels de cuivre sont largement utilisés dans l'agriculture en tant qu'insecticides, fongicides, algicide, et dans l'industrie textile et photographique, la fabrication de pigments, les tanneries, les traitements de surface et la céramique. Les activités anthropiques constituent de ce fait la principale cause de pollution cuprique des eaux naturelles [32].

En dehors des pollutions industrielles ou du traitement agricole, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution (0,5 à 1 mg/L), plus rarement il constitue le résidu d'un traitement des algues par les sels de cuivre.

Du point de vue industriel, l'acide cyanhydrique et l'ammoniaque sont très agressifs pour le cuivre, car ils donnent naissances à des complexes très stables. Le premier se rencontre surtout dans l'industrie pétrolière ; quant au second, il peut provenir de la décomposition thermique des amines utilisées pour la protection de certaines tuyauteries. Le cuivre est susceptible de perturber

l'épuration des eaux résiduaires par les boues activées, cela à des teneurs faibles (1 mg/L) et la digestion des boues avec des teneurs plus élevées (100 mg/L) [33, 34].

I.6.2.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I. 5 : Propriétés chimiques du cuivre [35]

Numéro atomique	29
Masse atomique	63.546 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	8,9 g/cm3 à 20°C
Température de fusion	1083°C
Température d'ébullition	2595°C

I.6.2.3. Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement [36]

Le cuivre est un métal nuisible pour l'environnement, il est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il précipite sous forme de carbonate (dans les eaux dures), alors que par ingestion, le cuivre métallique n'est pas toxique, ses sels minéraux et principalement les sels solubles, donnent des intoxications sévères, la mort pouvant survenir après l'ingestion de 10 g de sulfate de cuivre ou de 15 g d'hydrogénocarbonate de cuivre. Lors d'une exposition répétée, le cuivre entraîne des vomissements verdâtres, des douleurs abdominales, une diarrhée, une atteinte du rein et du foie.

L'intoxication chronique est marquée par un amaigrissement et des difficultés à la respiration. La présence d'une certaine quantité de cuivre dans l'eau potable peut donner à l'eau une saveur très désagréable pour des concentrations comprises entre 1-2 mg/L et rend l'eau non potable si la concentration dépasse 5 mg/L.

I.6.3. Le Fer

I.6.3.1. Identité du fer

Le fer est le métal de transition ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages. Le fer pur est un métal mou (davantage encore que l'aluminium), mais l'adjonction de faibles quantités d'éléments d'additions le rend considérablement plus dur. Allié au carbone et avec d'autres éléments d'additions, il forme les aciers dont certains peuvent être mille fois plus durs que le fer pur.

Le fer est très important dans plusieurs processus vitaux et industriels. Sa caractérisation physique et chimique le différencie des autres éléments dans le tableau périodique. Le tableau I.6 illustre les caractérisations physiques et chimiques du fer.

Tableau I.6 : **Caractérisation physique et chimique du fer.**

Symbole	Masse molaire (g /mol)	Masse volumique (g /cm^3)	Numéro atomique	Point de fusion (°C)	Série chimique	Configuration électronique
Fe	55.84	7.87	26	1538	Métaux de transition	[Ar] 3d^6 4s^2

I.6.3.2 Propriétés chimiques du fer

- **Oxydation du fer:**

Le fer, combiné à l'oxygène, s'oxyde suivant les conditions en
trois oxydes de fer [37]:

• l'oxyde de fer (II) FeO « oxyde ferreux ».

• l'oxyde de fer (III) Fe_2O_3« oxyde ferrique ».

• l'oxyde de fer (II, III) Fe_3O_4« oxyde magnétique ».

À l'air libre en présence d'humidité, il se corrode en formant de la rouille, constituée d'oxydes et d'oxyhydroxydes ferriques hydratés, qu'on peut écrire respectivement$Fe_2O_3.NH_2O$ et $Fe_2(OH)$(OH). NH_2O La rouille étant un matériau poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal.

- **Les ions du fer en solution aqueuse**

En solution aqueuse, l'élément chimique fer est présent sous forme ionique avec deux valences principales :

• Fe^{2+}(ion fer (II), anciennement appelé ferreux). Suivant l'environnement chimique en solution, il peut prendre différentes couleurs. La solution obtenue par dissolution de sel de Mohr, par exemple, présente une couleur vert pale. Une telle solution est stable pour les pH inférieurs à 6. Pour un pH supérieur à cette valeur, l'hydroxyde de fer (II) $Fe(OH)_2$ précipite.

• Fe^{3+}(l'ion fer (III), anciennement appelé ferrique). Les solutions de chlorure de fer (III) sont oranges , et celle de nitrate de fer (III) sont incolores. Ces solutions doivent avoir un pH inférieur à 2 car l'hydroxyde de fer (III), $Fe(OH)_3$, est peu soluble.

- **Précipitation**

Un certain nombre d'ions conduise à la précipitation des ions du fer en solution. L'ion hydroxyde OH^-est de ceux-là (voir ci-dessus). L'ion sulfure S^{2-}permet de former le sulfure de fer(II), FeS, le sulfure de fer (III), Fe_2SO_3pour des pH pas trop acides. Il faut en effet qu'une quantité raisonnable d'ions sulfure soit présents, ce qui n'est pas le cas à pH acide puisque l'ion sulfure est alors sous sa forme diacide, le sulfure d'hydrogène H_2S

I.6.3.3 Toxicité du fer

Dans l‟eau potable le goût du fer peut être détecté à partir de 1.8 mg/l ou moins. Il peut causer plusieurs maladies comme l‟anoxie, oligurie, diarrhée, hypothermie. L‟accumulation du fer dans le tissu humain cause la cirrhose de foie, tumeur hépatique, hémochromatose, sidérose [38]. La limite de tolérance dans l‟eau potable est de 0.3 mg/l [39].

La toxicité du fer sur les plantes est un désordre nutritif répandu affectant la croissance de ces plantes, comme le riz de marécage en Asie, en Afrique et en Amérique de sud. Elle peut apparaître sur les plantes due à l'absorption excessive du Fe^{2+}par les racines. L‟effet néfaste est la provocation de la diminution de l‟eau dans les cellules de ces plantes, la pâleur des feuilles et la diminution du rendement de la récolte [40].

Conclusion

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

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

Chapitre II:

Elimination des ions de métaux lourds

Chapitre II: Elimination des ions de métaux lourds

II.1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

II.2. Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds

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 trois grands types de procédés de traitement : les procédés de Transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques [41].

II.2.1. Procédés de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption) [41].

II.2.1.1. 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'oxydo-réduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes [41].

II.2.1.2. Précipitation

On entend par précipitation chimique la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction [42].

Dans le traitement des eaux usées la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds. Ces derniers sont précipités généralement sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum [43].

En pratique il faut tenir compte d'autres facteurs tels que :

- Le coût du réactif où sur ce plan les carbonates et les hydroxydes ne peuvent pas être concurrencés. - La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera inévitablement dans les eaux et où dans ces cas les sulfures sont défavorisés.

- La séparation du précipité qui est généralement médiocre pour tous les procédés, et ne peut s'effectuer qu'à l'aide de poly électrolytes.

- Le pH intervient dans la plus part de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux, ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux [44].

II.2.1.3. Echange d'ion

Les techniques de l'échange d'ions sont connues et ont fait leurs preuves depuis très longtemps mais l'utilisation de celles-ci en industrie du traitement de surface est récente. 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.

Les échangeurs d'ions utilisés pour la déminéralisation des eaux de rinçage des ateliers de galvanoplastie sont les types et dans l'ordre suivant :

- échangeur cationique fortement acide à base de résine polystyrénique
- échangeur anionique faiblement à moyennement basique à base de résine polystyrénique et de préférence de structure macroporeuse [45].

II.2.1.4. Adsorption

Celle-ci est réalisée sur des matériaux naturels aussi bien synthétiques, dont les plus souvent utilisés sont les charbons actifs et les zéolithes. Cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé [46].

II.2.2. Procédés de transfert membranaire

II.2.2.1. 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 [46]. 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 [47].

II.2.2.2. Electrodialyse

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (Gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane de dialyse [48], l'électrodialyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface [48].

II.2.3. Procédés biologiques

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les microorganismes (bactéries, algues, champions et levures), qui sont capables de fixer et accumuler les métaux .Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays [49]. Parmi ceci, le processus de la biosorption, corresponds à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption.

II.2.3.1. Phénomène de biosorption

Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs [50]. La Biosorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en jeu l'affinité des micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) appelés aussi biomasses ou biosorbants pour les ions métalliques pour une épuration efficace des effluents Industriels, à un cout économiquement acceptable.

II.2.3.1.1. Biosorbants et leurs structures des parois

- **Les bactéries**

Les biomasses bactériennes sont générées en quantités relativement importantes comme sous produits de l'industrie agro-alimentaire. Les bactéries sont classées en deux grandes catégories en fonction de leur comportement lors d'un protocole de coloration, dite coloration de

Gram. On distingue ainsi les bactéries Gram+ et Gram-. Le résultat (+ ou -) de la coloration dépend de la nature et de l'agencement de polymère [51].

- **Les algues**

Leur paroi est composée de fibres, emprisonnées dans une matrice amorphe. Les fibres sont Constituées d'un polymère du glucose : la cellulose, la matrice est de composition variable Suivant les espèces : acide alginique, galactose. Les principaux composants de cette structure sont riches en groupements carboxyle, hydroxyle, amine, phosphate et thiol [52].

- **Les champignons**

L'architecture de la paroi est complexe car elle est composée de plusieurs couches mettant en jeu différents constituants tels que la chitine (polymère de N-acétyle glucosamine), chitosane forme déacétylée de chitine, d'autre glucides et de protéines permettant la rétention des cations métallique [53]. La richesse de ces composants en groupements fonctionnels (fonction carboxyle, amines) est l'un des atouts majeurs des champignons dans le domaine de la biosorption des métaux [53]. Parmi les champignons, on peut citer Rhizopus arrhizus qui contient 18% de protéines, 24% d'hexosamines (chitine et chitosane), 19% d'acide uronique, 13 % de sucre nature et 9% de phosphate [54].

II.3. Définition et description générale de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [55].

L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données.

II.4.Paramètres influant sur l'adsorption

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption. Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption.

L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger : surface, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité…

Un mélange de composés à traiter va impliquer une compétition d'adsorption (sélectivité) entre les différents constituants et réduire les capacités unitaires d'adsorption (adsorption d'un composé pur).

L'humidité de l'air joue un rôle dans le cas du traitement de gaz. En effet, il y a compétition entre l'eau et le composé à adsorber préférentiellement. Ainsi, une humidité importante lors du piégeage de traces de solvant sera néfaste tandis qu'une humidité relative forte en présence d'une concentration élevée (C > 10 g.Nm-3) de polluant n'aura aucun effet. [56].

II.5. Mècanisme d'adsorption

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (figure II.1) :

Etape 1 : Transfert de la particule → Très rapide.

Etape 2 : : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide → Rapide.

Etape 3 : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration → Lente.

Etape 4 : Adsorption dans un micropore → Très rapide.

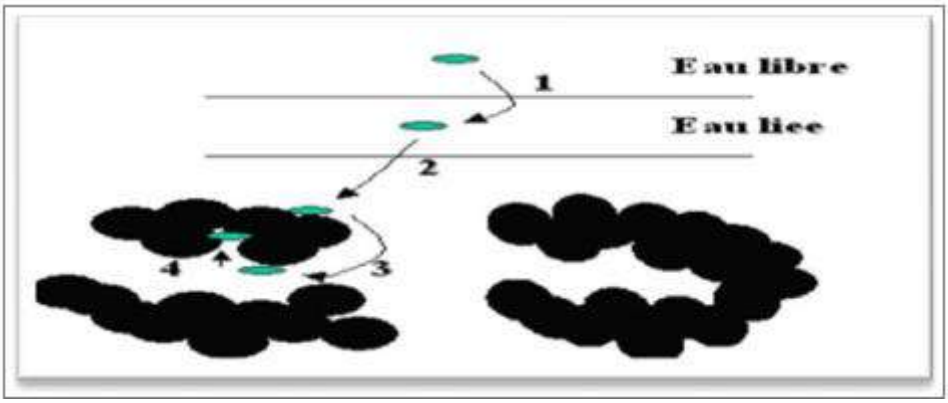

Figure II. 1 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption [57]

II.6. Type d'adsorption [58]

Selon les types et la nature des interactions adsobat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

II.6.1. Physisorption [59]

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (figure II.2).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

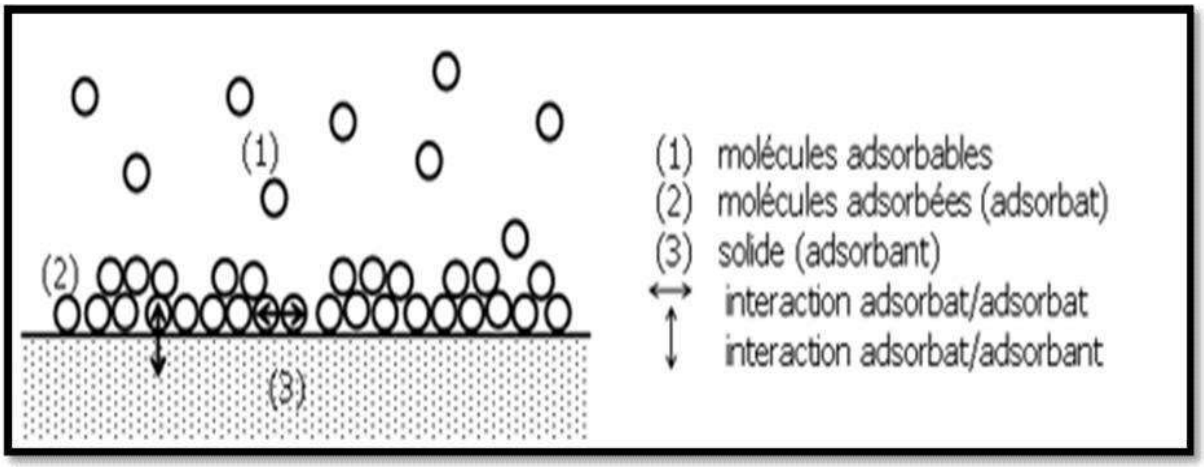

Figure II. 2 : Schéma de l'adsorption physique [59]

II.6.2. Chimisorption [59]

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons, il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- La non-réversibilité.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

  Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

II.6.3. Application [59]

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes.
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité.
- La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse.

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté (figure II.3). La concentration du soluté adsorbé est donc liée à la concentration résiduelle du soluté. L'adsorption peut être effectuée avec charbon actif en poudre qui est mélangé, floculé et décanté avec l'eau résiduaire ou avec du charbon en grains de maille de 40 à 80 mm disposé dans des colonnes ou avec des lits fluidisés à contre-courant. Il est souhaitable de réaliser la filtration de l'eau pour éliminer les matières en suspension finement divisées avant d'effectuer le passage sur lit de carbone. Il a été établi que les matières organiques qui se frayent un passage à travers les lits de charbon actif sont en rapport avec les matières en suspensions dans l'eau résiduaire non clarifiée (Langmuir, 1915). [60].

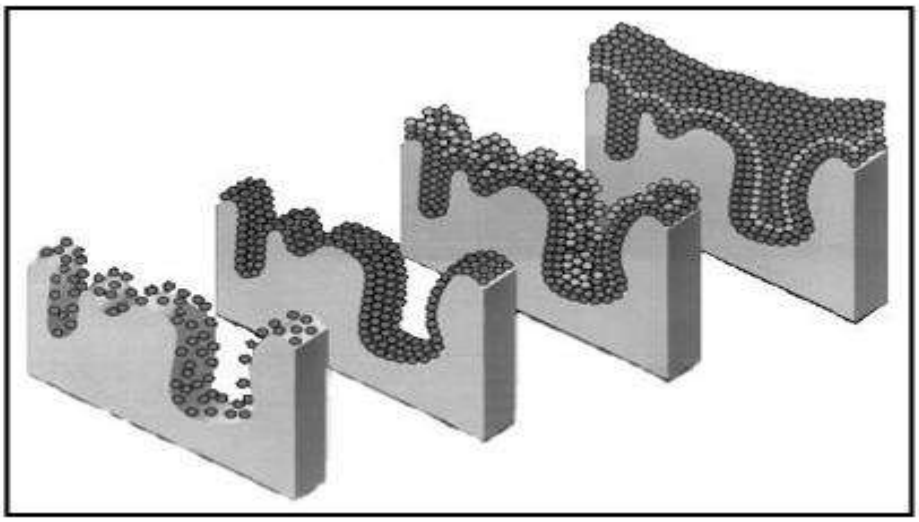

Figure II. 3 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant [60]

II.7. Description du mécanisme d'adsorption

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

1)- diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).

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

3)- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [61].

II.8. Équilibre d'adsorption sur un solide [62,63]

II.8.1. Cinétique d'adsorption

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

A/- Une adsorption spécifique sur les parois des pores

B/- Des interactions plus ou mois fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés.

C/- La diffusion du polluant dans le volume poreux (figure II. 4).

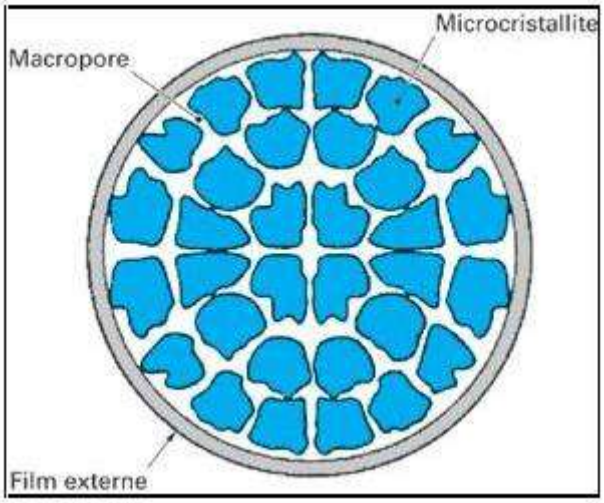

Figure II. 4 : Structure du volume poreux d'un bon adsorbant [64].

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

1/- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule.

2/- Transfert de la couche limite vers la surface absorbante (diffusion externe).

3/- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intraparticulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores).

4/- Fixation, complexation ou précipitation des solutés.

II.9. Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant qe ou X/m et la concentration de soluté en solution Ce.

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [65].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation

$$qe = \frac{(C_o - C_e).V}{m} = \frac{X}{m} \quad \text{..... (II-1)}$$

Où **C0** : concentration initiale de soluté (mg/L)

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

qe : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg), X = (C0 - Ce).V

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [65]

II.9.1. Classification des isothermes d'adsorption.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (II.5) présente cette classification [66].

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

a - Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [66].

b- Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contres les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

c- Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [66].

d- Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont crées au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [66].

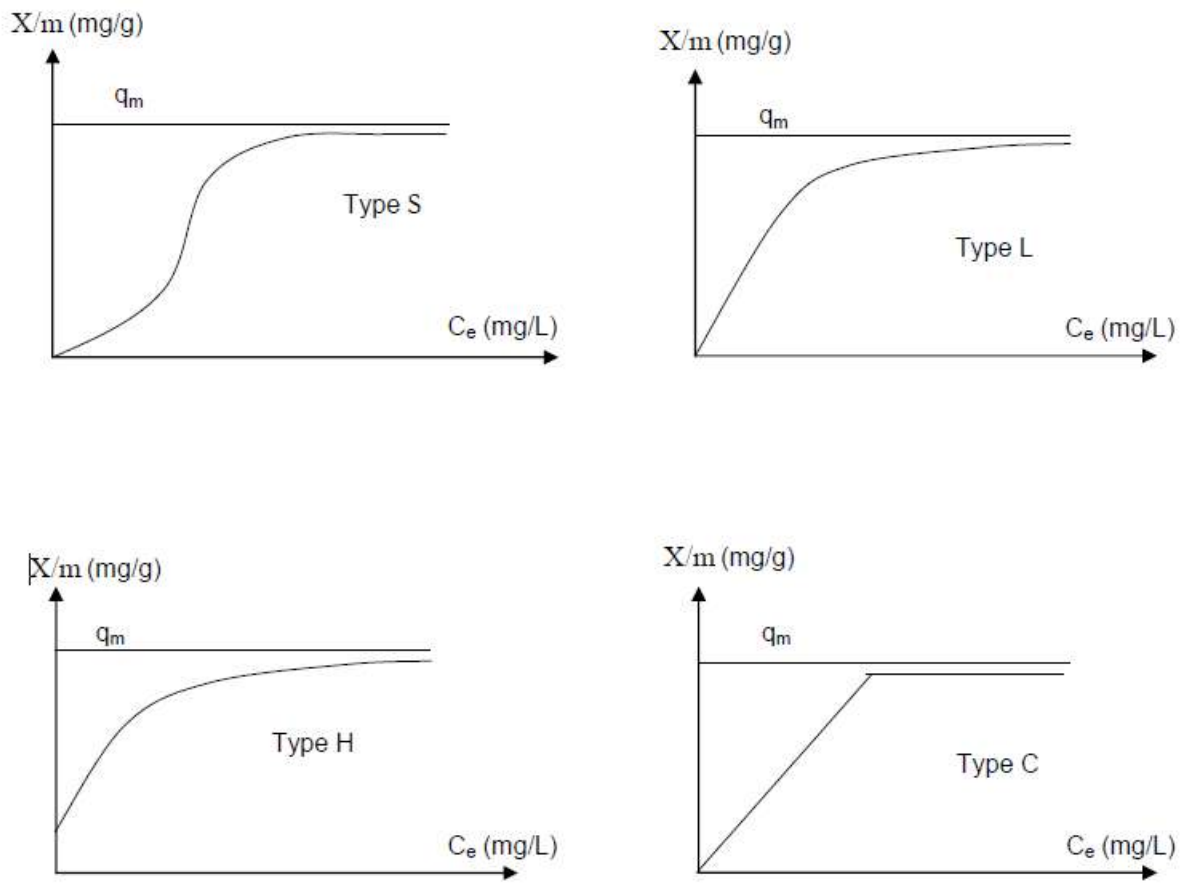

Figure II. 5 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide [65].

II.9.2. Modèle d'isotherme d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nome isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

II.9.2.1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir [67] est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad \text{..... (II-2)}$$

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

qm : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

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

b : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption (b α e –ΔG/RT) (1/mg) [68]. R représente la constante des gaz parfaits et T la température d'adsorption

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

• Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan [69] (forme I) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad \text{……..(II-3)}$$

• Selon la représentation de Weber [70] (forme II) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b_{q_m}} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e \quad \text{…… (II-4)}$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées 1/qe = f(1/Ce) (forme I) ou Ce/qe = f (Ce) (forme II), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer $q_m$et b.

La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence de sites définis d'adsorption.

- Une et une seule entité adsorbée par site.

- Une énergie d'adsorption constante.

- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai (figure. II.6).

La “favorabilité” de l’isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel RL de Hall [71] et qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_0} \quad \text{..... (II-5)}$$

b : constante de Langmuir (1/mg)

C0 : concentration initiale (mg/L)

Lorsque RL est compris entre 0 et 1, l’isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque RL = 1, défavorable pour RL >1 et irréversible si RL = 0

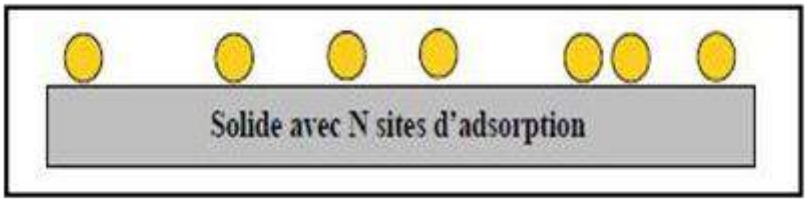

Figure II. 6 : Modèle d’adsorption en monocouche [72]

II.9.2.2. Théorie de BET

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs Couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en Considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d’adsorption pour une molécule de la couche suivante (figure II.7) [72].

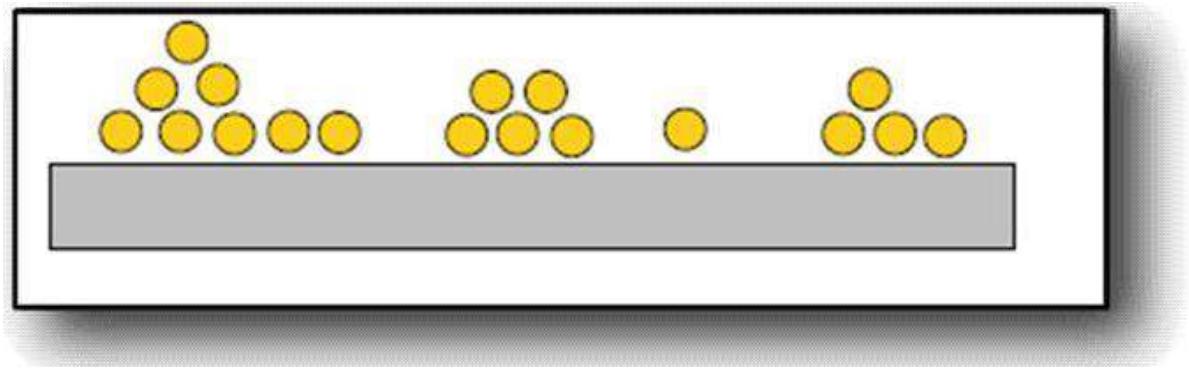

Figure II. 7 : Modèle d’adsorption en multicouches [72]

II.9.2.3. Modèle de Freundlich

Freundlich [73] avait remarqué que souvent la tension superficielle σ en fonction de la Concentration Ce pour un corps dissous est donnée par l'équation :

$$\sigma = \sigma o - \alpha . C_e \quad \text{.....} \quad \textbf{(Π-6)}$$

$$\textbf{Soit } \boldsymbol{\sigma = \mathrm{f} C_e} \quad \text{.....} \textbf{(Π-7)}$$

En dérivant cette équation, on obtient dσ/dC_e, qu'on peut porter dans l'équation de Gibbs, et il vient :

$$\Gamma = \boldsymbol{K'}.(\boldsymbol{C_e}/\boldsymbol{R}.\boldsymbol{T}).\boldsymbol{\alpha}.\boldsymbol{C_e}^{[(1/n)-1]} \quad \text{.....} \textbf{(Π-8)}$$

$$\textbf{D' où} \qquad \mathbf{q_e = K_F . C_e}^{1/n} = \frac{\boldsymbol{X}}{\boldsymbol{m}} \quad \text{.....} \textbf{(Π-9)}$$

K_F et n : les constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé.

Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car q_e croît sans limite si C_e croît.

Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit

pas de limite supérieure a l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre Particules adsorbées.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\mathbf{Ln\ q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} + \ln C_e} \quad \text{.....(II-10)}$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente 1/n et
D'ordonnée a l'origine égale a ln K_F
D'après Halsey [74] :

$$\boldsymbol{K_F = \frac{q_m}{C_0^{\frac{1}{n}}}} \quad \text{..... (II-11)}$$

Pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, il est nécessaire d'opérer a Concentration initiale C_0 constante et des masses de charbon actif variables ; ainsi ln q_m est la Valeur extrapolée de ln q_e pour C=C_0.

II.10. Types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des Propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la Densité apparente et réelle.

II.10.1. Charbons actifs [75]

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, Charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la Vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe Plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de Traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud
En présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de

Zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m2/g. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les Adsorbants les plus répandus.

II.10.2. Adsorbants minéraux

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

II.10.2.1. L'argile

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

II.10.2.2. La zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4et AlO_4, de formule globale (AlO_2M,$NSiO_2$) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m^2/g mais, ils présentent une bonne sélectivité [76].

II.10.2.3. L'alumine activée

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximativeAl_2O_3, 0.5 H_2O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements$Al-OH$, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène.

Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m^2/ /g [77].

II.10.2.4. Le gel de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m^2/g [78].

II.10.3. Adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et

du divinylbenzène : le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène , ce qui confère une porosité interchaînes à la structure.

Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 m^2/g [79].

II.11. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants ; la température, la Nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

II.11.1. La température

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

II.11.2. 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 a 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.11.3. 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 divise.

- 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 inférieur 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.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [80,81].

II.12. 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 [82].

II.13 Généralités sur le charbon actif

II.13.1.Charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...). Toute matière première organique qui contient du carbone, est à priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Une fois, ces matières

premières sélectionnées, elles sont activées physiquement ou chimiquement dans des fours d'activation. Par cette activation on obtient, une structure de carbone hautement poreuse et très active [83].

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers. Le charbon actif est un adsorbant physique non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée par des macropores et majoritairement par des micropores et des mésopores comme représenté sur la (Figure **II** .8) [83]

Figure II. 8 : Charbon actif

II.13.2.Fabrication du Charbon actif

Le charbon est un matériau peu coûteux, il peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matières inorganiques . Il est obtenu par pyrolyse de différents composés organiques : bois, coques de fruits (noix de coco), noyaux de fruits, bambous, charbon, lignite, tourbe et résidus pétroliers. Depuis quelques années, de nombreuses études ont pour objectif la fabrication de charbon actif à partir de déchets : on peut citer, par exemple l'utilisation des résidus de la fabrication du café ou les boues activées. L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets. [84]

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

carbonisation (ou pyrolyse) transforme le composé de départ en matériau carboné par décomposition thermique à haute température sous un courant continu de gaz inerte [85]

Les matières premières sont transformées en charbon actif au moyen de deux étapes : la carbonisation (pyrolyse) et l'activation. La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les matériaux autres que le carbone sont éliminés.

L'activation consiste à développer la structure poreuse et créer les fonctions de surfaces généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres [85].

La préparation des charbons actifs passe nécessairement par des étapes préliminaires (collecte, broyage, granulométrie, ...). Ces opérations sont suivies d'une étape d'activation et de pyrolyse (carbonisation de la matière) et enfin des traitements supplémentaires ou de purification du produit obtenu (lavage, séchage, stockage...).

L'étape d'activation permet de générer une microstructure poreuse et d'augmenter

L'accessibilité à la structure interne, ainsi que de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation. Pour cela, il existe deux méthodes d'activation[86].

II.13.2.1. Activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon à haute température (750 à 1000°C) [46] à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption, le carbone est consommé par les réactions :

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

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

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

Figure II. 9 : Réactions d'activation physique.

Le contrôle de la température est un paramètre important car au-dessus de 1000°C, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800°C la réaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement inintéressante. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine (pores étroits) [86].

II.13.2.2.Activation chimique

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique est classiquement réalisée simultanément avec l'étape de carbonisation en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, le chlorure de zinc, des sels de cuivre ou la potasse et l'acide nitrique. Le matériau brut est imprégné d'un de ces agents chimiques puis chauffé sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C [87].

La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. Cette voie d'activation montre que la taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. De plus, ces charbons actifs présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules. Néanmoins, les charbons activés chimiquement

Gardent généralement des traces de l'agent responsable de l'oxydation de surface (phosphore, soufre, zinc, cuivre, potassium) [86].

II.13.3.Comparaison des deux procédés d'activation

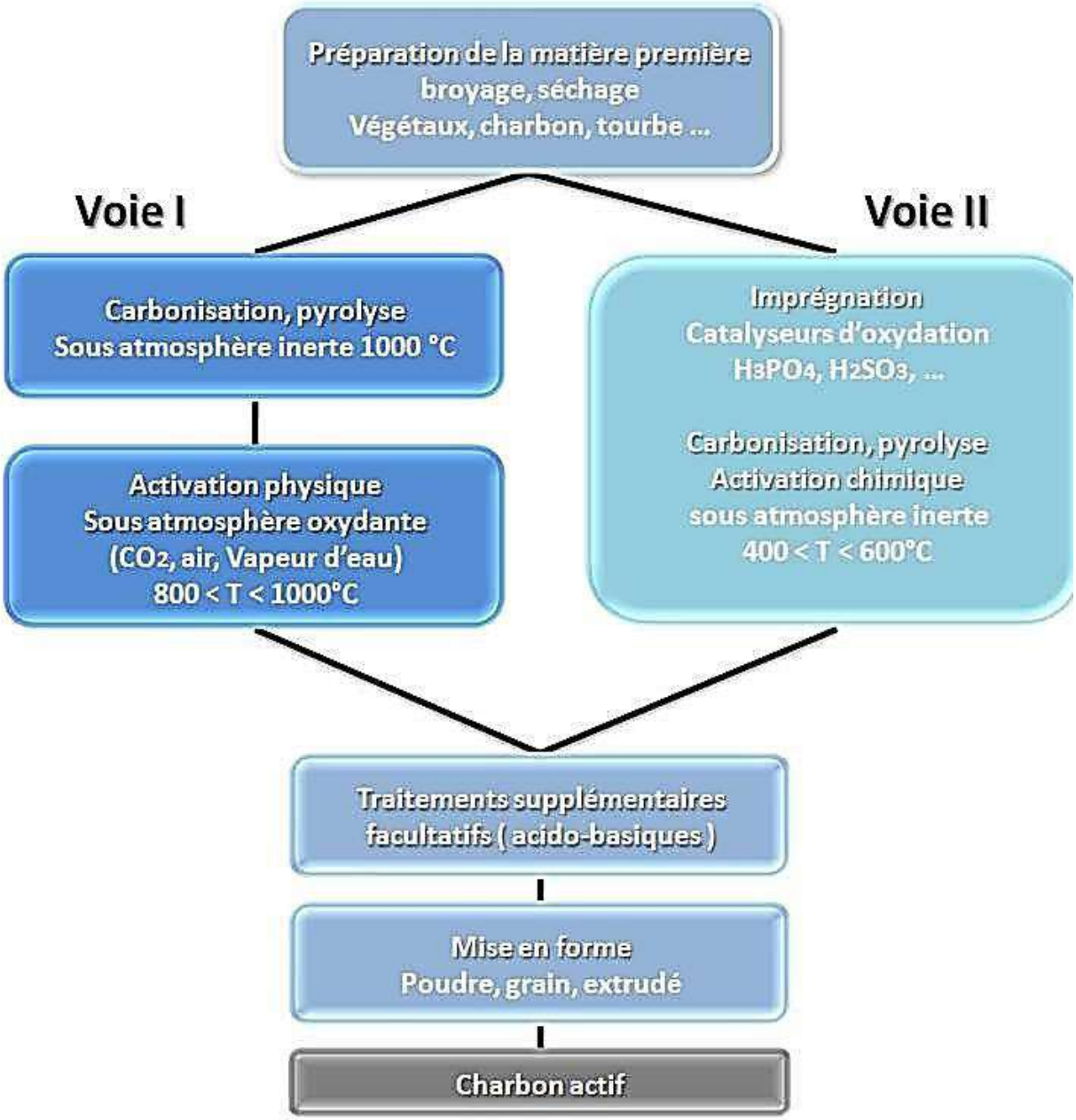

Figure II. 10 : Schéma général de fabrication des charbons actifs [85].

II.13.4. Description et proprieties des charbons actifs

Ils se présentent sous plusieurs formes selon les applications :

II.13.4.1.Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 m. Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique et est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides [83].

II.13.4.2.Charbon actif en grains (CAG)

Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formé de particules de 0,5 à 10 mm Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique [83].

II.13.4.3. Charbon actif texture(CAT)

Il est fabriqué différemment des charbons actifs en grains ou en poudre, c'est à dire que la matière première carbone est finement broyée puis soumise à une oxydation partielle sous air. Un liant est ajouté à cette poudre afin d'obtenir une pâte qui par un dispositif d'extrusion produit des extrudés cylindriques de diamètre et longueur déterminés (0,8 à 5) mm de diamètre jusqu' 10 mm de longueur). Ces extrudés sont ensuite carbonisés dans un four rotatif 900°C puis activés sous flux gazeux. Ces matériaux sont surtout employés pour les applications en phase gazeuse [83].

Figure II. 11 : Différentes formes de charbon actif.

Tableau II. 1 : Classification de la forme des charbons actifs

Type de CA	Granulométrie	Avantages	Inconvénients	Applications
CAP	Inférieure à 0,2mm	-Bonne capacité d'adsorption -Recyclable	Quantité importante	Traitement en phase gazeuse et aqueuse
CAG	Supérieure à 0,4mm	Bon filtre		Traitement en phase aqueuse
CAT		Meilleure cinétique d'adsorption	Risques de déchirement pour des débits de fluide élevés	Traitement en phase gazeuse

Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

Tableau II. 2 : Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC.

Les pores	Rayons des pores (nm)	Volumes poreux ($cm^3.g^{-1}$)	Surfaces spécifiques ($m^2.g^{-1}$)
Micropores	< 2	0,2 - 0,6	400 - 900
Mésopores	2 - 50	0,02 - 0,1	20 - 70
Macropores	> 50	0,2 - 0,8	0,5 - 2

- **Macropores**

Les macropores agissent comme un agent de transport permettant aux molécules adsorbées d'atteindre les pores de plus petite taille situés à l'intérieur de la particule carbonée. Si les micropores ne sont pas importants quand leur capacité à adsorber en grande quantité, ils interviennent de façon très importante sur la vitesse de diffusion vers les mésopores et les macropores [83] .

- **Micropores**

Les micropores constituent la plus grande part de la surface intérieure et, de ce fait, la plupart de l'adsorption y est réalisée. On considère qu'au moins 90% de la surface active d'un charbon est microporeuse **(**[83].

❖ **Mésopores**

Les mésopores , qui découlent des macropores, agissent comme intermédiaire entre ceux-ci et les pores de petite taille[83].

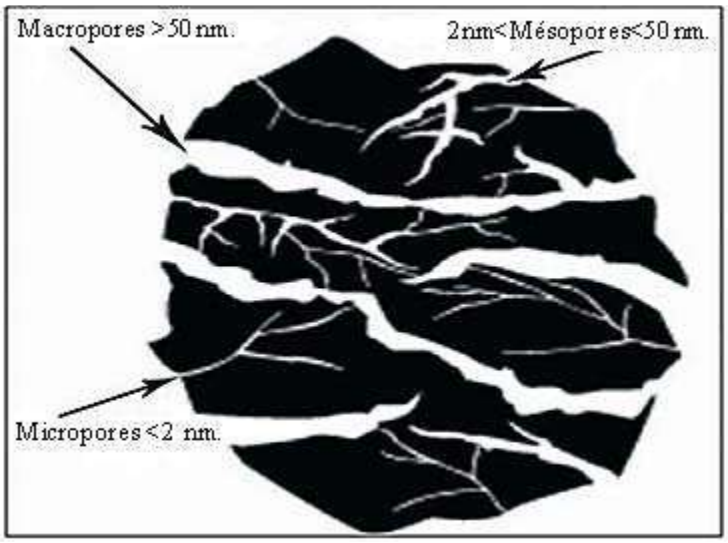

Figure II. 12 : Représentation schématique des différents types de pores.

II.13.5. Utilisations

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines :

II.13.5.1. Filtration

- Systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris anti-atomiques.
- Décontamination de l'eau potable: le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20 % du marché mondial.
- Masques à gaz.
- Filtres à cigarettes.
- Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine).
- Filtration de polluants organiques (en particulier les traitements médicamenteux).
- Système de filtration pour aquarium [85].

II.13.5.2. Chimie

- Stockage de l'hydrogène (nano-fibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés (platine ou nickel sur charbon actif).
- Elimination des hydrocarbures dans l'eau.
- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare).
- Traitement des effluents liquides.
- Traitements des gaz (Composés Organiques Volatils COV).

II.13.5.3.Industrie

- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare) [85]**.**

II.13.5.4. Alimentation

Le nombre d'applications du charbon actif dans le secteur alimentaire est infini. Les bons aliments doivent avoir un aspect, une odeur et un goût agréable. C'est fondamental pour la qualité des aliments comme pour leur commercialisation. C' est pourquoi le charbon actif est l'agent par excellence d'élimination des produits contaminants organiques indésirables pour toute une gamme de matières premières ou intermédiaires et de produits finis du secteur alimentaire. Nous présentons une sélection des principales applications pour la purification des produits alimentaires [85].

II.13.5.5.Raffinage de la canne à sucre

Les qualités CAP et CAG sont adaptées à la décoloration des sirops de canne à sucre avant la cristallisation des sucres granulés blancs raffinés. Ils absorbent les pigments des plants de canne à sucre et les couleurs apparues en cours de traitement (par ex. mélanoïdines et caramels) [85].

II.13.5.6. Produits alimentaires biochimiques

Des qualités spéciales de CAP et CAG adsorbent notamment les autres colorants des mélasses des acides citrique et lactique ainsi que d'autres produits alimentaires biochimiques. Le CAP peut également servir à favoriser la conversion biochimique lors du processus de fermentation. Pour la purification finale des lactates et des gluconates, des charbons actifs de haute pureté sont appliqués pour respecter des impératifs de pureté extrêmement stricts [85].

II.13.5.7.Lactose

Des qualités de CAP spécifiques sont utilisées dans le cadre de processus par lot typiques pour la purification du lactose comestible afin d'obtenir un lactose de qualité pharmaceutique aux cristaux blancs purs. Le lactose comestible ou sucre laitier est généralement produit à partir d'un petit lait contenant environ 6,5 % de matière sèche.Il est clarifié et concentré à 55-65 % de solides totaux.Après refroidissement, la plupart se cristallisent sous forme de monohydrate de lactose. Le charbon actif sert en l'occurrence à éliminer du lactose comestible la riboflavine (vitamine B2 de couleur jaune), les protéines résiduelles et leurs produits de dégradation [85].

II.13.5 8. Huiles végétales et huiles de poissons

Afin d'éliminer les polluants organiques persistants (POP) comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les dioxines et les diphényles polychlorés, il a été démontré que des qualités de CAP spécifiques pouvaient rendre les huiles végétales et de poissons conformes aux normes de pureté réglementaires. Les qualités de CAP sont souvent exploitées conjointement avec des terres décolorantes dans le cadre des processus de raffinage des huiles végétales. Elles servent également à la détoxification sélective des huiles de poissons crus pour la production d'aliments pour poissons [85].

II.13.5.9.Médecine

- Chélateur dans un grand nombre d'intoxications.
- Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol total et en particulier du taux des LDL.
- Anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées.
- Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences.

Dans les cas de gastro-entérites, de gastralgies et dans les états d'infection de l'intestin accompagnés de constipation

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 présente 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 :

Matériels et Protocoles expérimentales

Chapitre III : Matériels Et Protocoles Expérimentales

Matériels et Méthodes

1. Matériels

Ce travail présent a été réalisé dans sa totalité, au sein de laboratoire pédagogique de Génie de procédé de l'université d'Ouargla, à la Faculté des Sciences Appliqués, Département de Génie des procédés.

L'objectif de ce travail est d'effectuer :

- ✓ La caractérisation des biomasses utilisées (Lhachef) issus des oasis d Ouargla.
- ✓ La caractérisation de charbon actif obtenu
- ✓ Efficacité de cet charbon d'éliminer certains métaux lourds

1.1. Matériels et produits chimiques utilisés

Matériels
Balance électronique ; Agitateur magnétique ; Four à moufle.
Produits chimiques
Eau distillée ; Soude (Na OH) ; acide phosphoriqueH_3PO_4; HCl;$pb(NO_3)$;$FeSO_4$.

2. Méthodes

2.1. Préparation du charbon actif

- **Choix des biomasses :**

Dans cette étude, le charbon actif (utilisé comme adsorbant) ont été préparé à partir de biomasses issues des déchets agricoles des palmeraies traditionnelles d'Ouargla, Nous avons choisi, ces biomasses à cause de leur disponibilité au période de la récolte annuelle des dattes.

- **Préparation du charbon actif :**

1-lavage

Des déchets des dattes sont bien lavés par de l'eau du robinet puis les rincer par l'eau distillé (lahchef) pour enlever les traces et tous sortes d'impuretés qui collent là ces derniers .

2-séchage

Après le lavage, les dattes (lahchef) sont placées dans une étuve portée à une température de 105°C pendant 24 heures afin de faciliter le broyage.

3-broyage

Le broyage a été réalisé au moyen d'un broyeur à meules afin d'avoir de petits fragments qui sont à leur tour broyés à l'aide d'un mixeur électrique.

- **Activation chimique avec l'acide phosphorique :**

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbons. Aussi, il est considéré comme l'un des meilleurs oxydants**.**

- **Carbonisation (calcination):**

On procède à la carbonisation (calcination) des matériaux préparés dans un four à moufle à une température connue, afin d'obtenir un charbon actif fortement carboné.

2.2. Mode opératoire

- Mélanger une masse de d'échantillon brut avec une solution de 10% d'acide phosphorique H_3PO_4 jusqu'à la formation d'une pâte.
- Les produits sont ensuite mis dans un four à calcination, maintenu à température de 700°C pendant deux heures.
- Laver les produits obtenus avec l'eau distillée puis les filtrer.
- Les produits sont ensuite séchés naturellement pendant 24 h.
- Suivre la même procédure pour préparer charbon carbonisé à 400 °C.

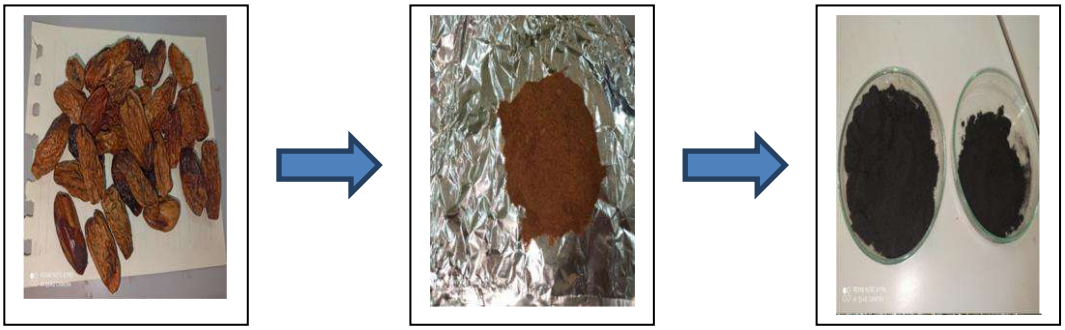

Figure III. 1 : Préparation du charbon actif.

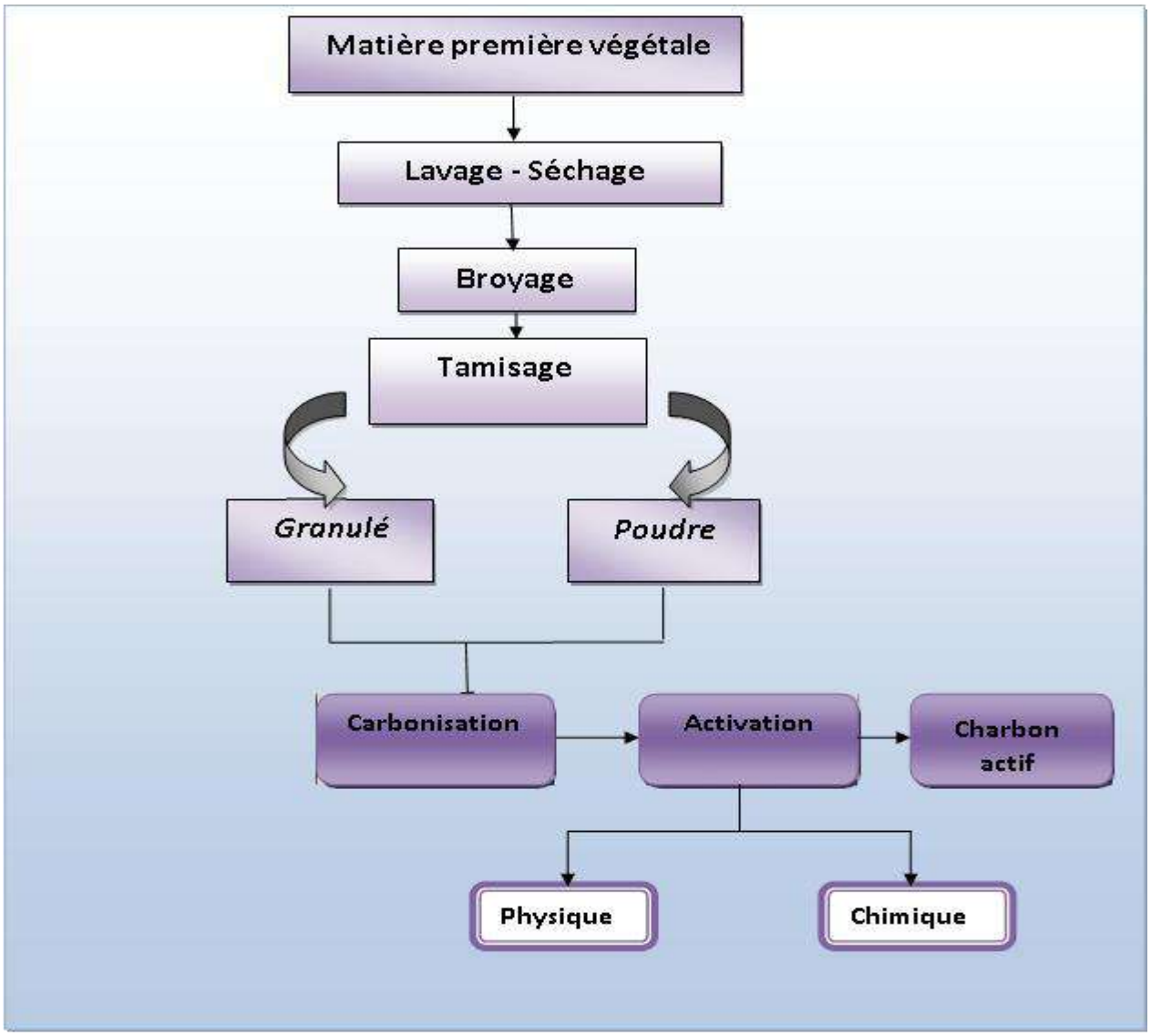

Figure III. 2 : Les étapes de fabrication du charbon actif.

3. Caractérisation de charbon actif

3.1.Microscopie électronique à balayage:

La morphologie de surface de charbon a été analysée par Microscopie Electronique à Balayage qui permet d'apprécier la taille, la forme, les pores, la distribution et la microstructure des grains de la poudre des dattes (lahchef).

Figure III. 3 : Microscope Electronique à Balayage.

3.2.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Le plus souvent, l'analyse par infrarouge des substances organiques, donne lieu à des spectres ou pics caractéristiques de l'ensemble des types de liaisons existantes dans la matière étudiée. C'est dans ce but qu'une analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) a été effectuée pour mieux étudier les groupements caractéristiques du matériau. L'analyse est opérée à l'aide d'un spectromètre qui transmet à l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde pour lesquelles le matériau.

La caractérisation par IRTF des échantillons est réalisée avec un appareil de marque shimadzu **type HYPER IR.** Le domaine d'analyse est entre 4000 et 400 cm^{-1}, avec 10 scans et une résolution de 8.0 cm^{-1}. Une quantité de 0.1mg de l'échantillon à analyser est soigneusement broyée dans un mortier avec 200 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange est mis sous forme d'une pastille conditionnée à une pression de 40 kN, sous vide, à l'aide d'une presse hydraulique.

4. Essais d'adsorption des métaux

Une étude sur l'adsorption des métaux par les différents adsorbants a été effectuée en faisant varier certains paramètres qui sont : la concentration initiale de la solution et le pH. Le but de

cette étude est de déterminer l'influence de ces paramètres sur le taux ainsi que la capacité d'adsorption des différents adsorbants. Le volume de la solution a été maintenu constant pour toutes les expériences.

Figure III. 4 : un spectrométre d'adsorption UV-Visible .

a) Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des métaux

Les essais sont réalisés à température ambiante dans des béchers, par agitation (au moyen d'un agitateur magnétique) d'une masse fixe de 0.5g d'adsorbant (charbon carbonisé à 700°C et 400°C) dans un volume de 50ml de la solution de métal. La concentration de la solution de métal (Plomb) était de 1,5mg/l et le pH initial était de 5,6. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés (30, 60, 120 et 150 min) et sont séparés du solide par filtration sur un papier filtre pour l'analyse de la concentration de métal qui est effectuée par spectrométre de paillasse UV-Visible.

b) Influence de la concentration initiale en métal

L'effet des concentrations initiales en métal a été étudié par la même procédure que précédemment en variant la concentration initiale entre **0.5, 1** et 1.5 **mg/l** et en fixant le **temps de contact** à **120 min**. Le **pH initial** est de l'ordre de **5,6**.

a) Influence de la masse de l'adsorbant

La masse de l'adsorbant est aussi un facteur important dans le processus d'adsorption des cations métalliques. L'effet de ce facteur a été étudié en faisant varier la masse de 0.1 ,0.3, et 0.5 g dans les conditions expérimentales suivantes : C0 =4 mg/L, t_c= 90 mn, pH = 4.

b) Influence du pH

Le pH est le facteur le plus important dans l'adsorption des ions métalliques par des biosorbants, en raison de son influence directe sur la charge de la surface de l"adsorbant et sur la nature des espèces ioniques des adsorbats .On effectue la même procédure, en ajustant le pH initial de la solution de métal au moyen de quelque goutte des solutions de Na OH et HCl , pour les différentes valeurs de pH étudiées (3.8 , 8).

Rendement d'élimination (Taux d'élimination)

L'évaluation du rendement d'élimination des substances humiques est suivie par le paramètre :

$$\text{Rendement d'élimination\%} = [(C_o - C_e) / C_0] \times 100$$

Avec :

Co : Concentration initiale de solution de métal en (mg/l).

Ce : Concentration de solution de métal résiduels (mg/l).

Chapitre IV :

résultats et discussion

Chapitre IV : résultats et discussion

IV.1 .caractérisation de charbon valorisé

1.1. 1analyse par MEB

La morphologie des échantillons (biomasse, charbon carbonisé à 700°C et 400°C) a été examinée à l'aide d'un MEB. Ici, nous présentons quelques images du MEB représentatives d'adsorbant à l'état naturel, carbonisé à 700°C et 400°C. les résultats sont illustrés dans les **Figure 1 ,2 , 3**

Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif, les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption.

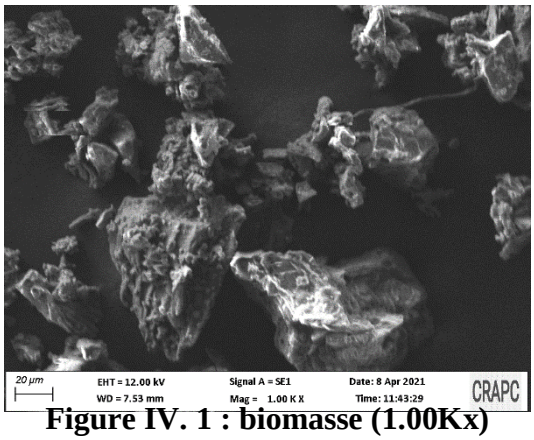

Figure IV. 1 : biomasse (1.00Kx)

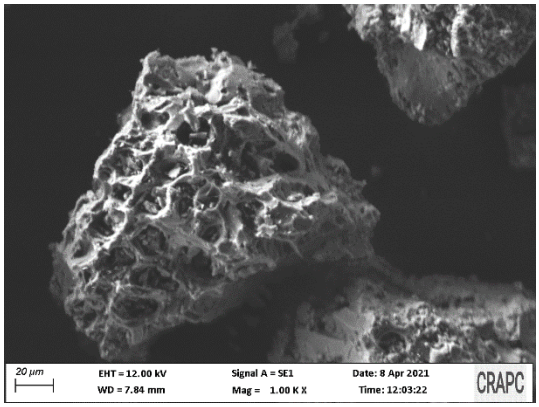

Figure IV.1 : CC à 400°C (1.00Kx)

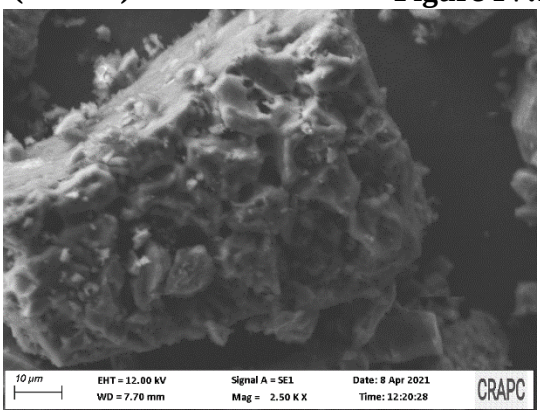

Figure IV. 2 : CC à 700°C (2.50Kx)

Les **Figures (IV.2) et (IV.3)** montrent que la morphologie de surface des charbon carbonisés à 700°C et à 400°C subi des changements significatifs suite à l'activation thermique combinée avec l'activation chimique et a une structure très poreuse et homogène. Les pores de la surface sont clairement identifiables. On peut déduire que l'activation thermique et chimique peut rendre la structure de charbon carbonisé plus poreuse par rapport aux adsorbants naturels .nous remarquons les pores de charbon carbonisé à 400°C plus clairement que le CC à 700°C.

1.2. analyse par FTIR

Les résultats de l'analyse par FTIR des échantillons de biomasse (lahchef) sont illustrés par les **figures 1, 2 et 3,** ainsi que le **tableau IV.1.**

Tableau IV. 1 Composition des adsorbants valorisés par FTIR

Groupement fonctionnement	**Pic (cm^{-1})**		
	biomasse	**CC à** 400°C	**CC à** 700°C
OH	**3355.9**	**-**	**-**
C-H	**2927.7**	**2345.3**	**-**
C=C	**1604.7**	**1604.7**	**1604.7**
C-C	**1053.3**	**1114.8**	**1114.8**

Les résultats obtenus indiquent que la surface de la poudre présente une large bande à 3355.9 cm-1 et de nombreux pics d'absorption correspondant à divers groupements fonctionnels, qui sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

on constater que la majorité des bandes caractéristiques du spectre du biomasse (lahchef) ont disparu après le traitement des adsorbants tel que les bandes autour de 3355.9 et 2927.7 cm^{-1} et d'autres se sont légèrement intensité a diminué ou bien augmenté par exemple la bande 1053.3 cm^{-1}.

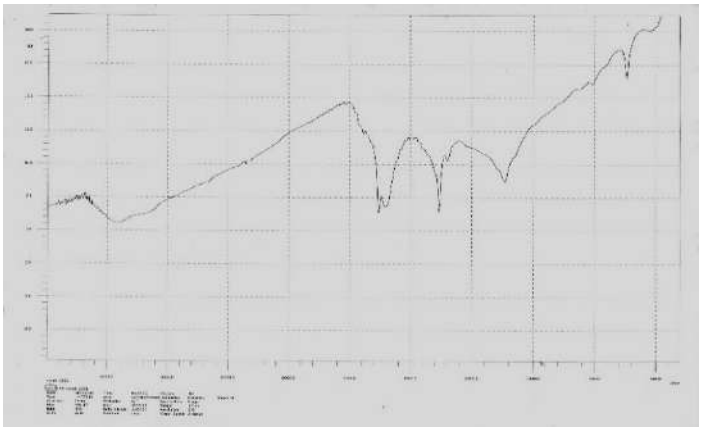

Figure IV. 3 : Spectre IR de CC à700°C.

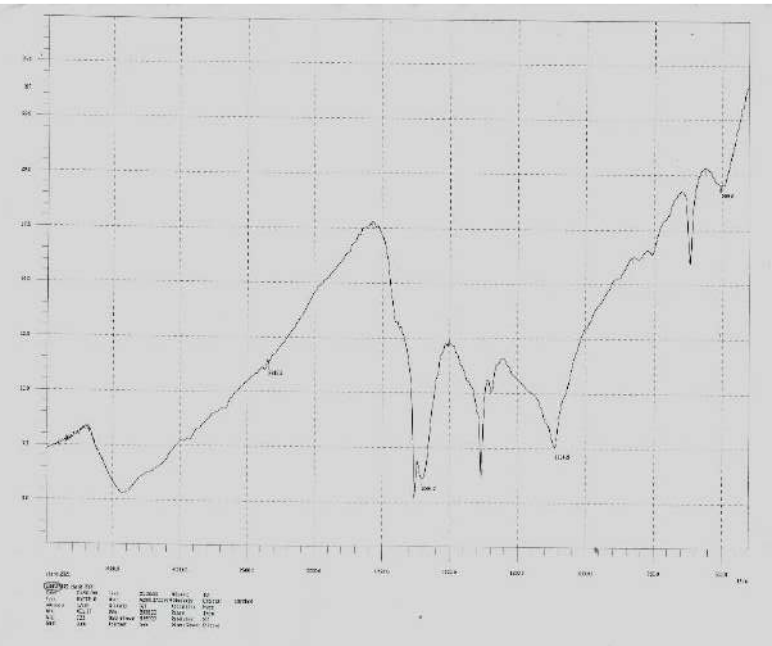

Figure IV. 4 : Spectre IR CC à 400°C.

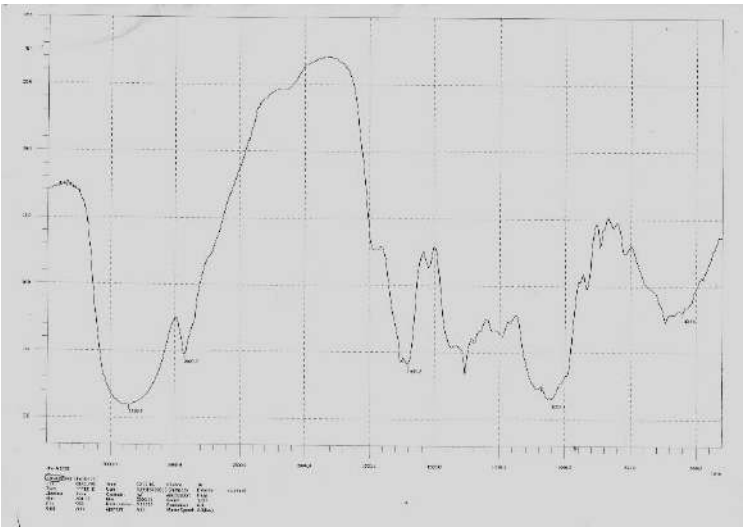

Figure IV. 5 : Spectre IR de biomasse (lahchef).

IV.2. Etude des paramètres d'adsorption des métaux lourds

a) Le temps de contact

Le figure ci-dessous illustre le profil de la concentration de plomb résiduelle **Ce** par adsorbant en fonction du temps de contact pour le plomb

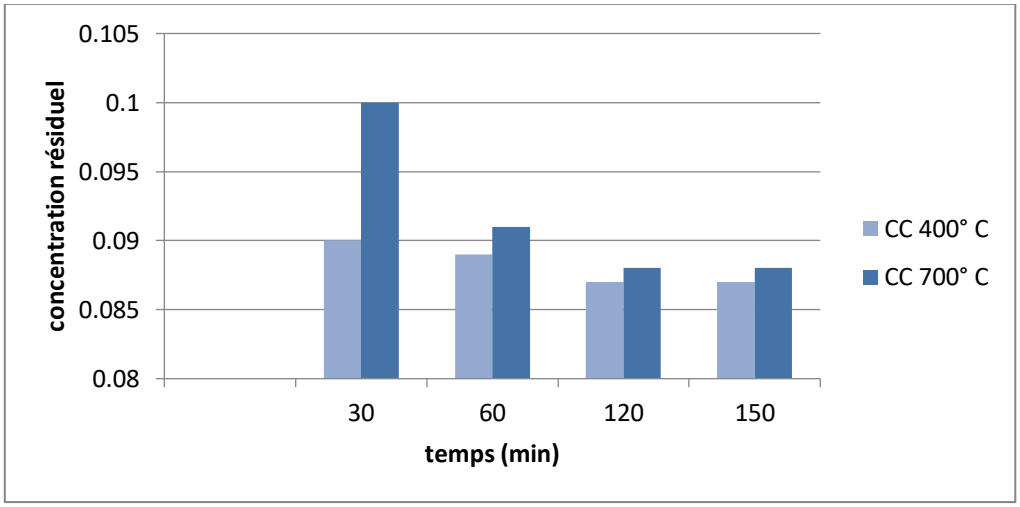

Figure IV. 6 : Influence de temps de contact sur l'adsorption des métaux par le charbon obtenu

Les résultats obtenus illustrés par la figure Figure IV.6 montrent que la concentration résiduelle diminue avec l'augmentation de temps de contact. La figure indique que le processus d'adsorption se réalise en deux étapes. Dans la première étape, qui correspond au début de l'adsorption, la concentration résiduelle diminue très rapidement (60min) en raison de la grande disponibilité des sites d'adsorption. Dans la deuxième partie, la concentration résiduel continue à diminue mais de moins en moins vite jusqu'à saturation des sites et cela peut être dû à la diminution de la surface de contact après occupation de la majorité des sites actifs .qui est de (0.087 mg/l pour le charbon carbonisé a 400°C et 0.088 mg/l pour le charbon carbonisé a 700°C).ce dernier est attaint après un temps de contact de 120 min.

b) La concentration initiale en métal

Dans ce paragraphe, nous allons décrire le comportement de charbon en fonction de la concentration initiale du métal (plomb). Les différentes concentrations métalliques utilisées varient de 0.5, 1, 1.5mg/l. Tous les essais ont été effectués sous 350 t_r/min pendant 120 minutes à température ambiante. Les résultats obtenus sont illustré dans le **figure IV.7 ci-**dessous.

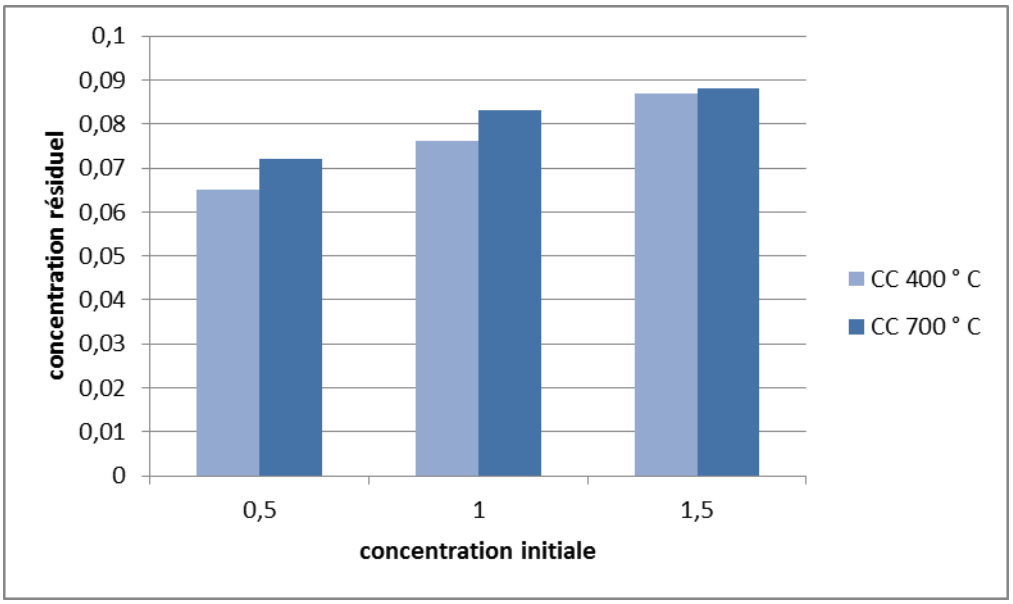

Figure IV. 7 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption des métaux par le charbon obtenu.

Nous remarquons que la capacité d'adsorption des métaux augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution, pour les deux adsorbants. L'adsorption a atteint son maximum avec la concentration initiale de 0.5mg/l avec une concentration résiduelle de plomb de 0.065 mg/l et 0.072 mg/l respectivement pour les deux adsorbants.

L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale peut être due à l'augmentation de la surface spécifique d'adsorption.

c) Rendement des deux adsorbants

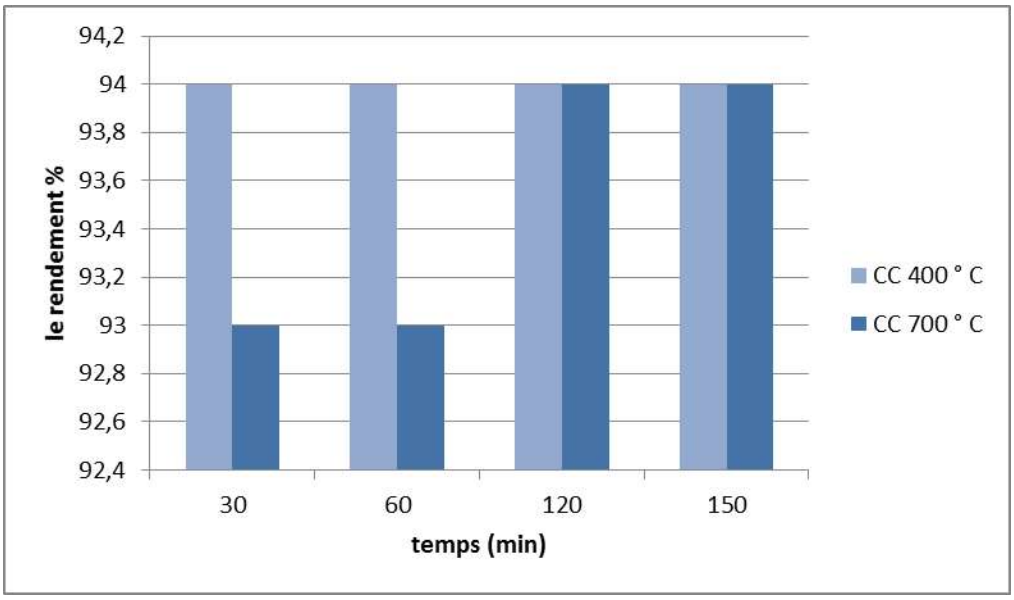

Figure IV. 8 : Rendement d'adsorption du Pb

Pour l'adsorption du plomb on constate d'après la figure que le charbon carbonisé à 400 °C a un rendement d'adsorption légèrement plus élevée que celui de charbon carbonisé à 700 °C.

d) Effet de la masse de l'adsorbant

La masse de l'adsorbant est aussi un facteur important dans le processus d'adsorption des cations métalliques sur des supports biologiques. L'effet de ce facteur a été étudié en faisant varier la masse de 0.1 ,0.3 ,0.5 g dans les conditions expérimentales suivantes : C_0=4 mg/L, t_c= 60 mn, pH = 4. Les résultats représentés par la figure **IV.9** indiquent que la concentration résiduelle diminue progressivement de 3.19 à 2.43 mg/l quand la masse de l'adsorbant passe de 0.1 à 0.5 g. Ce résultat peut être attribuée à l'augmentation de la surface disponible et donc à des sites actifs présents à la surface des grains de l'adsorbant avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant.

Notons que l'absence de palier dans la gamme de masses de l'adsorbant étudiées signifie que le taux de saturation n'est pas atteint et que l'adsorbant pourrait adsorber encore des cations métalliques.

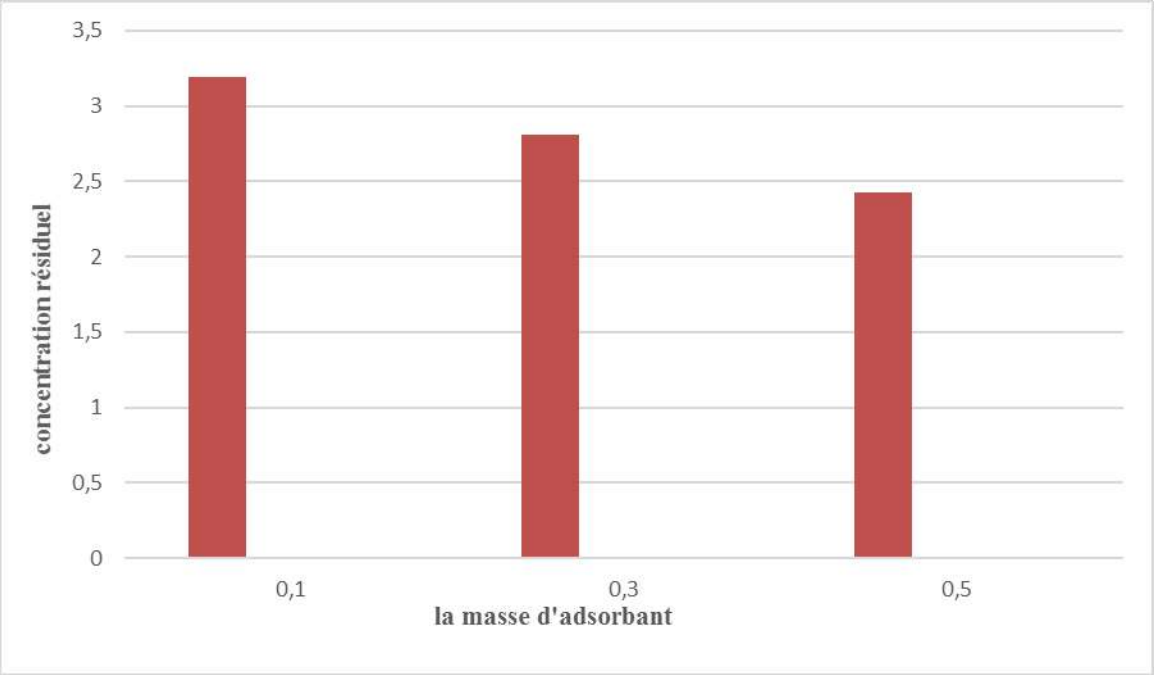

Figure IV. 9 : Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption des métaux.

e) Effet du pH

L'adsorption des ions métalliques est un phénomène qui est fortement influencé par le pH de lasolution. Ceci est dû d'une part à l'implication des mécanismes qui sont à leur tour très dépendants du pH, tels que l'échange d'ions, la complexation, ou encore la rétention par des forces électrostatiques , et d'autre part, à l'ion Hydrogène, principal concurrent des solutés et de la spéciation chimique des ions métalliques sous l'influence du pH de la solution.

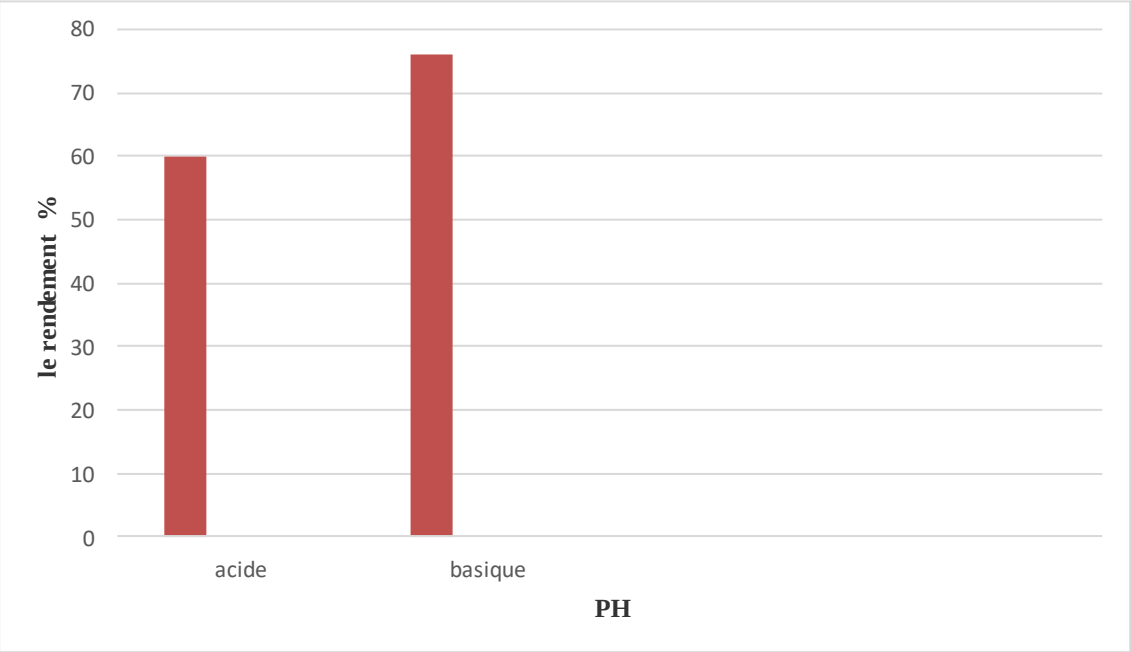

Figure IV. 10 : Effet du pH sur l'adsorption des métaux .

Dans le milieu acide PH=3.8, Les faibles rendements à de faibles pH s'expliquent par la compétition entre les protons H+ et les cations métalliques Fe^{2+} pour les sites d'adsorption présents à la surface de l'adsorbant. les ions hydronium sont plus adsorbés que les ions métalliques vu leurs grande mobilité.

Dans le milieu basique pH=8, le rendement d'adsorption augment s'expliquent par les sites actif se dissocient et deviennent chargés négativement ce qui cause l'attraction des métaux chargés positivement présents dans la solution.

f) Rendement de Fer

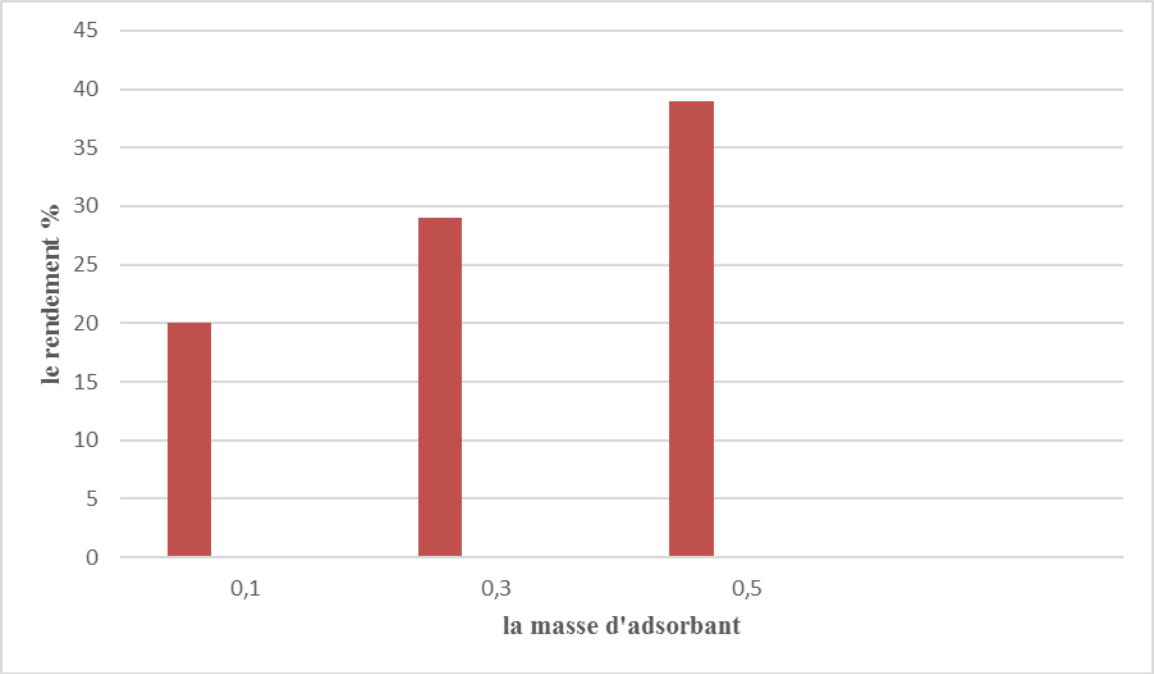

Figure IV.11 : Rendement d'adsorption du fer.

Les résultats représentés par la figure **IV.11** indiquent que la masse de l'adsorbant influe positivement sur le rendement d'élimination des ions Fe^{2+} par les dattes (lahchef). Le rendement augmente progressivement de 20.25 à 39.25% quand la masse de l'adsorbant passe de 0.1 à 0.5 g.

Conclusion générale

Conclusion générale

Des quantités colossales les dattes (lahchef) sont annuellement jetées dans la nature. Cette biomasse peut être économiquement revalorisée si elle est bien exploitée. Elle peut être utilisée comme source potentielle pour la préparation des charbons activés.

Cette étude a été réalisée en deux étapes, la première est la fabrication du charbon actif à partir des déchets naturels, autrement dit (lahchef) , puis de caractériser les charbons obtenus.
La bonne préparation des échantillons à la carbonisation à 700 °C et 400°C et au traitement chimique à l'acide phosphorique a permis d'obtenir des charbons avec des propriétés physico-chimiques et structurelles comparables avec celles trouvés dans le charbon actif commercial et dans la littérature.

D'après les résultats des essais effectués sur les échantillons synthétique, on remarque que le rendement d'adsorption des deux adsorbants valorisés (charbon carbonisé à 400°C et 700 °C est très important pour le plomb (94%) est légérement pour le fer entre environ (20.25 à 39.25%).

De plus, le rendement d'adsorption des métaux lourds est affecté positivement par la masse d'adsorbont, le PH et le temps de contacts et est affecté négativement par l'augmentation de la concentration initiale du métal.

Les dattes (lahchef) forment un résidu naturel non coûteux représentant aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux usées. En effet, il est possible de les utiliser comme des adsorbants moins onéreux et très efficaces pour l'élimination des métaux lourds après leur carbonisation et activation dans des conditions optimales bien définies.

Notre contribution ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des déchets végétaux à savoir de dattes (lahchef) ou autres en les exploitant dans le domaine d'épuration des eaux usées par le procédé d'adsorption étant donné que ce dernier est très utile pour minimiser le degré de pollution et aussi dans la purification des effluents industriels et de protection de l'environnement d'une manière générale.

Pour l'étude de la cinétique d'adsorption et modélisation des isothermes d'adsorption , on va terminés aprés

Référence Bibliographiques

Références Bibliographiques

[1] Décision n° 2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du 20 novembre 2001, établissement de la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau (JO CEL.331 DU 15.12.2001).

[2] M. Dibenedetto et al, Méthode spectrométrique et de caractérisation, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Dossier SAM. Métaux lourds. (1997) 5.

[3] G. Sposito, Trace metals in contamined water, Environmental Science andTechnology. 15 (4) (1981) 396-403.

[4] M. Popescu, J. Blanchard, J. Carré, Analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels. Émission, fumées, odeurs et poussières, Édition Lavoisier Technique et Documentation. (1998).

[5] C. Bliefert, R. Perraud, Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets, Traduction et adaptation de l'allemand. 1re Edition de boeck. (2004) 369-388.

[6] M. Gérard 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).

[7] E. Fourest, Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France. (1993).

[8] M. Dietrich Klinghardt, Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich. le 14 mai (1998).

[9] P. Duverneuil, B. Fnouillet, C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, État de l'art, Édition Lavoisier Technique et Documentation. Paris. (1997).

[10] http://www.uoguelph.ca/cntc/publicat/toxtalk/french_toxtalk_w99.shtml.

[11] ATSDR: Agence américaine des substances toxiques et du registre des maladies (Agency for Toxic Substances and DISEASE Registry), http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html.

[12] USEPA : Agence américaine de la protection de l'environnement (United States Environmental Protection Agency): base de données IRIS (Integrated Risk Information System), http://www.epa.gov/iris/.

[13] Classification de l'union européee, http://www.kémi.se/nclass/default.asp.

[14] IARC-CIRC : International agency for Research on cancer, Word HEALTH Organization-Centre international de recherche sur le cancer, Organisation mondiale de la santé : http://www.iarc.fr/

[15] Fiche toxicologique IRERIS: http://www.ineris.fr/

[16] D. Uverneuil, B. Fnouille, C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Edition LVOISIER (1997).

[17] J. M. Brignon, L. Malherbe, S. Soleille, Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques, Rapport final, INERIS DRC-MECO-. (2005) 2004-59520.

[18] D. Chapman, Water quality assessments et FNSPON second édition. (UNESCO/WHO/UNEP). (1996).

[19] I. Bodek, W. Lyman, W. Reehl, D. Rosenblatt, Environmental Inorganic Chemistrie: Properties, Processes and Estimation Methods.SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway. (1988).

[20] A. Kabata, H. Pendias, Trace elements in soils and plants, C.R.C. Press. 2nd Ed. (1992).

[21] C. N. Hewitt, M.B. Rashed, Organic lead compounds in vehicles, Exhaust. Apple. Organoment. Chem2. (1988) 25-100.

[22] International chemical safety card. Lead chromate (VI). Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003. (1991).

[23] M. Schuhmacher, S. Granero, M. Bellés, J. Liobet, J. L. Domingo, Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator, Toxicol Environ Chem (RFA). 56 (1996) 119-132.

[24] A. Pichard, Plomb et ses dérives. Fiche INERIS-DRC-01-25590, ETSC Api/SD-N° Code 257-Version2. Doc. (2002) 1-83.

[25] J. Varet, BRGM. Communication au colloque « Santé-Environnement », Les Risques Cachés. 29 septembre (1999).

[26] P. Levallois et al, « Lead exposure of children living in the Quebec City area ». Trace Substances in Environnemental Health XXlV. (1991) 308-314.

[27] Centre international de recherche pour le cancer. Overall evalluations of cancirogenecity to humain. (2002).

[28] Estimation de l'INSERM. Surveillance de la population française vis à vis du risque saturnine. (1997).

[29] J. Emsley, Les éléments chimiques, 2éme Edition POLYTECH. (1993).

[30] P. Harry, A. Caubet, G. Durand, C. Mathieu, J. Marionneau, Y. Mauras, P. Allain, Intoxications aigues par inhalation de chlorures de Zinc et d'aluminium (12 observations). J. Toxicol. Clin. Exper. (1989) 9, 359.
[26] P. Levallois et al, « Lead exposure of children living in the Quebec City area ». Trace Substances in Environnemental Health XXlV. (1991) 308-314.

[27] Centre international de recherche pour le cancer. Overall evalluations of cancirogenecity to humain. (2002).

[28] Estimation de l'INSERM. Surveillance de la population française vis à vis du risque saturnine. (1997).

[29] J. Emsley, Les éléments chimiques, 2éme Edition POLYTECH. (1993).

[30] P. Harry, A. Caubet, G. Durand, C. Mathieu, J. Marionneau, Y. Mauras, P. Allain, Intoxications aigues par inhalation de chlorures de Zinc et d'aluminium (12 observations). J. Toxicol. Clin. Exper. (1989) 9, 359.
[31] S. Prasada, Essentially and toxicity of Zinc, Scand. J. Work. Env. Health. 19, Suppl. (1993) 1, 134.

[32] H. Muftah El-Naas, Sulaiman Al-Zuhair, Aanal Abu Alhaija, Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon, Chemical Engineering Journal. United. Arab. Emirates. 162 (2010) 997-1005.

[33] J. Rodier, C. Bazin, J. P. Broutin, P. Chambon, H. Champsaur, L. Rodi, L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer, 8éme Édition. (1996).

[34] R. Djeribi, Etude de l'adsorption de quelques ions métalliques sur charbon actif et effets des ultrasons sur leur désorption, Mémoire de Magister. Université d'Annaba. (2005).

[35] J. F. Blais, S. Dufresnes, G. Mercier, État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels, Revue des sciences de l'eau 12. (1999) 687-711.

[36] R. Perrin, S.P. Schorff, Chimie industrielle, 2ème Edition Masson. Octobre (1997).

[37] TOURI FARIDA**. (2012)**. Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphorylation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes. Thèse Magister. Université Ferhat Abbas-Setif.Algerie.

[38] Karunakaran.K and Thamilarasu.P**. (2010).** Removal of Fe (III) from aqueous solutions using Cajanus Cajan (L) Milsp Seed Shell activated carbons. *Archives of Applied Science Research*.2 (1)**:** 176-186.

[39] Shreemoyee Bordoloi et *al.* (2011**)**. Iron ion removal from groundwater using banana ash, carbonates and bicarbonates of Na and K, and their mixtures. *Desalination 281: 190–198.*

[40]Valerie Majerus et *al*. (2007). Effects of iron toxicity on osmotic potential, osmolytes and polyamines concentrations in the African rice (Oryza glaberrima Steud.). *Plant Science* 173:96–1054

[41] P. Diard, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations D'épuration. Mise en oeuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant, Thèse de Doctorat De l'INSA Lyon. France. (1996).

[42] R. Leviel, Mémento Technique de l'Eau. Edition (1989).

[43] W. W. Eckenfelder, Gestion des Eaux Usées Urbaines et Industrielles Tec & Doc, Edition (1982).

[44] J. Wante, Métaux Lourds Délicate Epuration, Belgian Business & Industrie. Dossier Ecotop. (juin 1995) 87-91.

[45] Ch. Oehme, "Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de Galvanoplastie", Ed "Oberfläche-Surface". Lewatit. n°6. (1971) 18.

[46] Memento technique de l'eau, Neuvième Edition Tomel, (1989).

[47] 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).

[48] J. C. Goudeau, Valorisation énergique de la biomasse traitements thermiques perspectives et limites, 2éme Séminaire National sur la chimie Université d'Oran 18-20 recueil des séminaires. Novembre (1985).

[49] K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajagopal, Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 502–507.

[50] M. D. Mullen, D.C. Wolf, F.G. Ferris, T.J. Beveridge, C.A. Flemming, G.W. Bailey, Bacterial sorption of heavy metals, Applied and Environmental Microbiology. 55 (1989) 3143-3149.

[51] D. Brady, B. Letebele, J.R. Duncan, P.D. Rose, Bioaccumulation of heavy metals by scenedesmus, Selenastrum and chlorella algae Water. 20 (1994) 213-218.

[52] C. L. Brierley, Biomediation of metal-contaminated surface and ground waters, J. Geomicrobiol. 8 (1991) 201-223.

[53] E. Guibal, Ch. Roulph, Fixation de l'uranium par un champignon filamenteux : Application au traitement d'effluents faiblement charges, Journal Français d'Hydrologie. 21

(1990) 229-240.

[54] E. Fourest, Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France. (1993).

[55] P Wuithier, Raffinage et génie chimique, Édition Technip. Paris, 1972.

[56] http://fr.wikipedia.org/w/index.php title=Charbon_actif&oldid=75679853.

[57] http://www.lenntech.fr/adsorption.htm

[58] C.E. Chitour, Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger. (1992).

[59] E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD. Avril (2005) 364- 366.

[60] Khairo, Elimination d'As sur charbon actif, Memoire Master de l'Universite Annaba. (2010) 14-20.

[61] I. Zkinaly, J. Dekany, Chem. Soc, Farady Trans. (1989) 1-85.

[62] C. Faur-Brasquet, Z. Reddad, K. Kardirvelu, P. Le Cloirec, Modeling the adsorption of metal ions (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}) onto ACCs using surface complexation models, Applied Surface Science. 196(2002) 356-365.

[63] J. P. Chen, M. Lin, Surface charge and metal ion adsorption on H-type activated carbon: Experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach, Carbon. 39 (2001) 1491-1504.

[64] Technique de l'ingénieur. J1092. www.technique-ingeieur.fr

[65] R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2éme Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal. (1990).

[66] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).

[67] F. Edeline, L'epuration physico-chimique de l'eau. 4éme Edition, CEBDOC Tec & Doc, Paris. (1998).

[68] I. Langmuir, Modeling of adsorption, Phys. Rev. 6 (1915) 78-80.

[69] D. Mohan, K.P. Singh, Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste,Water Research. 36 (2002) 2304-2318.

[70] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Wiley- interscience, John Wiley et Sons, 2nd Edition. (1981).

[71] J. Jr. Weber, Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Weley interscience, N Y. Chap. 5 (1972) 199-259.

[72] Braz, J. Chem. Eng. vol.26 no.2 São Paulo Apr.2009.

[73] Barka, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Memoire de fin d'etude, Uuniversité Mentouri à Constantine. (2004).

[74] H. Freundlich, An adsorption in solution. Z. Physik. Chem. 57 (1906) 385-471.

[75] G.D. Halsey, The role of surface heterogeneity, Advances Catalysis. 4 (1952) 259- 269.

[76] Fiani, Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur, INPG-EMSE. Saint-Etienne. France. (2000).

[77] Barrer, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press. 1978.

[78] Industrial alumina chemicals, ACS Monograph. 184 (1986).

[79] C. Moreno-castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, (2004) 42, 83, 94. Available online at www.sciance direct.com

[80] L. Robert, F. Dardel, Adsorption J 2730, Traité Génie des procédés. (1988).

[81] Degremonts, Memoto-Technique de l'eau, Lavoisier et Documentation. (1989).

[82] C. E. Chittour, Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liqude-solide, (2008) 415-17.

[83] **GUEYE. M. (2009).** Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie.*Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE).Mémoire de Master.51p.*

[84] **GUERRADI I, HECHACHNA A (2013).** - L'utilisation industrielle du charbon actif. *Mémoire de Licence, Université Amar Thladji, Algérie,26p.*

[85] **KANIA N. (2010).** Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de composés organiques volatils et des procèdes de catalyse dans l'eau. Thèsede Doctorat. Université d'Artois,148p.

[86] **SEDIRA N. (2013).** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister, Université. Mohamed-Chérif Messaidia,119p.

[87] **SEKIRIFA M L**. **(2013)**. Étude des propriétés adsorbants des charbons activés issus des noyaux de dattesapplication au traitement d'effluent aqueux. Thèse de Doctorat. Université Badji Mokhtar.Algerie,99p