

Université KASDI-MERBAH Ouargla

Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies.

Filière : Sciences et Génie de l'Environnement.

Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Présenté par :

MAARIF Rayane

BOUKRI Fatiha

Thème :

Etude comparative de l'élimination des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants à base de la biomasse

Soutenu publiquement le :

Devant le jury composé de :

Mr.	MAA	Président	UKM Ouargla.
Mr.	Pr	Examineur	UKM Ouargla.
Mr.	MCA	Rapporteur	UKM Ouargla.
Mme : Akchiche Zineb		Encadreur	UKM Ouargla.

Année universitaire : 2019/2020

Dédicace

Je dédie ce travail : A mon père et ma mère,

A mes grand-mère et mes grand-père,

A l'homme de ma vie : mon époux

«Ismail»,

A mon frère et mes sœurs « Ferdous ;

Afnan ; Basmala ; Loudjaine ;

Mohamed Ali; Fatima Al Zahra»

A tous les membres de ma famille,

*A toutes mes amies, A tous mes
enseignants !*

MAARIF Rayane



Dédicace

*Je dédie ce travail : A mon père et ma mère, A
mes grand-mère et mes grand-père,*

A l'homme de ma vie : mon époux

*«Mohamed Ali», A mes frère et
mes sœurs, A tous les membres de
ma famille,*

*A toutes mes amies, A tous mes
enseignants !*

BOUKRI Fatiha



Remerciement

Avent tous , nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir accordé volonté la force, la patience, le courage, et la santé sans les quelles notre travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Nous remercions très sincèrement Mme AKCHICH Zineb, notre encadreur et directeur de mémoire. Pour avoir dirigé notre travail avec un grand intérêt et pour la réalisation de ce travail, nous le remercions vivement pour l'aide scientifique précieuse et tous les conseils qu'elle a fourni pendant toute la durée de ce mémoire

nous remercions également les membres de jury ; président et examinatrice qui, examiner et juger ce travail. A tous les techniciens, et les administrateurs du département de Génie de procédés Sans oublier l'équipe de centre de recherche et laboratoire de génie civile et génie des procédés de l'université KASDI MERBAH -OUARGLA , tous ce qui aidions a ce travaille



Résumé :

La demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coûte de plus en plus cher ce qui suscite une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux adsorbant moins coûteux à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir de la biomasse .

Dans ce travail, on a étudié deux sources de biomasses (le bois de Peteryogota Macrokarpa et la boue d'épuration de station de traitement des eaux) afin de préparer un matériau riche en carbone. Ce dernier est activé chimiquement par (H_3PO_4 ; $ZnCl_2$; KOH). Les charbons sont utilisés comme des adsorbants dans des solutions aqueuses chargées en métaux lourds (cuivre), et on a étudié l'effet de quelques paramètres pour choisir le charbon actif le plus idéal.

Mots clés : adsorbant, métaux lourds, charbon active, Peteryogota Macrokarpa, boue d'épuration, biomasse.

abstract :

The growing demand for adsorbents used in environmental protection processes has that their price becomes more and more expensive which gives rise to additional research for the manufacture of new less expensive adsorbent materials from materials which are not conventional, specifically from biomass. In this work, two sources of biomass (Peteryogota Macrokarpa wood and sewage sludge from a water treatment plant) were investigated to prepare a carbon-rich material. The latter is activated chemically by (H_3PO_4 ; $ZnCl_2$; KOH). Charcoals are used as adsorbents in aqueous solutions loaded with heavy metals (copper), and the effect of some parameter has been studied to choose the most ideal activated carbon.

Keywords: adsorbent, heavy metals, activated carbon, Peteryogota Macrokarpa, sewage sludge, biomass.

ملخص:

الطلب المتزايد على الممتزات المستخدمة في عمليات حماية البيئة جد مكلف مما يؤدي إلى مزيد من البحث لتصنيع مواد ماصة جديدة أقل تكلفة من مواد غير تقليدية ، خاصة من الكتلة الحيوية. في هذا العمل ، تم فحص مصدرين للكتلة الحيوية (خشب بتريقوتا، ماكروكاربا وحمأة الصرف الصحي من محطة معالجة المياه) لتحضير مادة غنية بالكربون. يتم تنشيط الأخير كيميائياً بواسطة (H_3PO_4 ، $ZnCl_2$ ، KOH) يستخدم الفحم كمادة ماصة في المحاليل المائية المحملة بالمعادن الثقيلة (النحاس) ، وقد تمت دراسة تأثير بعض المتغيرات لاختيار الكربون المنشط الأكثر مثالية.

الكلمات المفتاحية: الممتزات ، المعادن الثقيلة ، الكربون المنشط ، بتريقوتا، ماكروكاربا ، حمأة الصرف الصحي ، الكتلة الحيوية.

Liste des tableaux :

N°	Titre	Page
Tableau I.1	Seuil de toxicité des polluants minéraux en France	5
Tableau I.2	Seuil de toxicité des polluants minéraux en France	6
Tableau I.3	Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde	8
Tableau I.4	Les limites selon l’OMS, sources et les effets toxiques de certains métaux lourds	9
Tableau I.5	Normes de rejet d’effluent en Algérie	10
Tableau II.1	Les principaux adsorbants	16
Tableau II.2	Principaux modèles des isothermes	21
Tableau II.3	Comparaison entre l’adsorption physique et chimique	24
Tableau III.1	Classification de la forme des charbons actifs	26
Tableau III.2	Classification de la taille des différents pores selon l’IUPAC	27
Tableau III.3	Condition d’obtention des charbons	32
Tableau III.4	Caractéristiques des charbons préparés	33
Tableau III.5	Propriétés physico-chimiques du charbon actif	37

List des figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	La pollution de l'air	3
Figure I.2	La pollution de sol	4
Figure I.3	La pollution de l'eau	4
Figure I.4	La répartition des utilisations du nickel	11
Figure I.5	les principaux usages de cuivre en 2016	11
Figure II.1	Exemple d'un phénomène de l'adsorption	13
Figure II.2	Description du phénomène d'adsorption	14
Figure II.3	le charbon actif vu au microscope électronique	17
Figure II.4	La montmorillonite	17
Figure II.5	La kaolinite vue au microscope électronique	18
Figure II.6	L'illite	18
Figure II.7	Les zéolithes	19
Figure II.8	les différentes isothermes d'adsorption	20
Figure II.9	Représentation les 3 types d'isothermes	21
Figure III.1	Différentes formes de charbon actif	26
Figure III.2	La taille de différents pores vu en microscopique	27
Figure III.3	Pteryogota Macrocarpa	32
Figure III.4	Taux d'enlèvement des métaux en fonction de la masse de charbon	34
Figure III.5	Taux d'enlèvement des cations métalliques en fonction du pH	35
Figure III.6	Taux d'adsorption de cuivre en fonction du temps	35
Figure III.7	Boues d'épuration	36
Figure III.8	Schéma synoptique de préparation du charbon actif à partir des boues d'épuration	37
Figure III.9	Effet de la dose d'adsorbant sur le taux d'élimination d'ions Cu (II)	38
Figure III.10	Effet de la concentration initiale sur le taux d'élimination des ions Cu (II) sur du charbon actif	39

Liste des abréviations

MES	Matières en suspension
ETM	Eléments traces métalliques
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
CDC	Centers for Disease Control and Prevention
FAO	Food and Agriculture Organizations
WHO	World Health Organisation
JECFA	Joint Expert Committee on Food Additives
CIRC	Centre international pour la recherche sur le cancer
CA	Charbon actif
CAP	Charbon actif en poudre
CAG	Charbon actif en grains
CAT	Charbon actif texturé
CEN	Le Comité Européen de Normalisation
T°C	Température en degré Celsius
%	Pourcentage

Sommaire

Dédicace	
Remerciements	
Résumé	
Liste des figure	i
Liste des tableaux	ii
Liste d'abréviation	iii
Sommaire	iv
Introduction générale	1
Chapitre I : généralité sur la pollution par les métaux lourd	
I. Introduction	3
II. Les types de la pollution	3
II.1. La pollution de l'air	3
II.2. La pollution de sol	3
III. Généralité sur la pollution de l'eau	4
III.1. La pollution de l'eau	4
III.2. Les types de polluants de l'eau	4
III.2.1. polluants organiques	4
III.2.2. Polluants inorganiques	5
III.3. Paramètres de pollution des eaux	6
III.3.1. Les matières en suspension (MES)	6
III.3.2. Les sels minéraux	6
III.3.3. Les éléments nutritifs	6
III.3.4. Les micro-organismes	7
III.3.5. Les matières colorantes	7
III.4. Classification des pollutions	7
IV. Généralité sur la pollution de métaux lourds	8
IV.1. La pollution par les métaux lourds	8
IV.2. Sources d'émission des métaux lourds	8
IV.2.1 Les sources agricoles	8
IV.2.2 Les sources industrielles	9
IV.3. Toxicité des métaux lourds	9
IV.4. Normes et réglementation	10
IV.5. Pollution par le Nickel et Cuivre	10
IV.5.1. Pollution par le nickel	10
IV.5.2. pollution par Le cuivre	11
V. Conclusion	12
Chapitre II : phénomène d'adsorption	
I. Généralité sur l'adsorption	13
I.1. Introduction	13
I. 2. Définition du phénomène de l'adsorption	13
I.3. Description du phénomène d'adsorption	13
I.4. Influence des paramètres sur l'adsorption	14

I.4.1.Surface spécifique du matériau	14
I.4.2.Nature de liaison adsorbât-adsorbant	14
I.4.3. Temps de contact entre le solide et le soluté	15
I.4.4. Affinité du solide pour la substance en solution	15
I.4.5. Nature de l'adsorbant	15
I.4.6. Nature du solvant	15
I.4.7. Nature de l'adsorbât	16
II. Principaux adsorbant	16
II.1.charbon actif	17
II.2.Les argiles	17
II.2.1.La montmorillonite	17
II.2.2 La kaolinite	18
II.2.3.L'illite	18
II.2.4.La bentonite	18
II.3. Les zéolithes	19
II.4. Les adsorbants minéraux	19
II.5. Les adsorbants organiques	19
III. Les applications de l'adsorption	19
IV. Isotherme d'équilibre d'adsorption	20
IV.1. Modélisation de l'équation d'adsorption	21
V. Cinétique d'adsorption	22
V.1.Modèle du pseudo-premier ordre : modèle de Lagergren	22
V.2.Modèle du pseudo-second ordre : modèle de Ho et McKay	22
VI. Types d'adsorptions	23
VI.1.L'adsorption chimique (ou chimisorption)	23
VI.2. adsorption physique(ou physisorption)	23
VI.3. Modes d'activation de charbon	23
VII. Conclusion	24

Chapitre III : charbon actif

I. Généralité sur charbon actif	25
I.1. Introduction	25
I.2.Définition d'un charbon actif	25
I.2.2 Description et propriétés des charbons actifs	26
II-procédure de fabrication et activation de charbon actif	27
II-1 Carbonisation (ou pyrolyse)	27
II-2- Activation	28
II.2.1. Activation physique	28
II.2.2.Activation chimique	29
II.3. Le degré d'activation	30
III. Caractérisation de charbon actif	31
III.1. Les caractéristiques physiques	31
III.1.1. Structure du charbon actif	31
III.1.2. La surface spécifique (aire massique)	31
III.1.3. La porosité	31
III.2. Les caractéristiques chimiques	31

IV. adsorption de cuivre	31
IV.1. Adsorption sur le charbon active de bois de PTERYOGOTA MACROCARPA	31
IV.1.1. Définition de PTERYOGOTA MACROCARPA	31
IV.1.2. Préparation des charbons actifs	32
IV.1.3. Caractérisation des charbons actifs	33
IV.1.4. Enlèvement des métaux sur les charbons	33
IV.2. Adsorption sur le charbon active des boues d'épuration	35
IV.2.1. Définition des boues d'épuration	35
IV.2.2. Préparation de charbon actif	36
IV.2.3 Caractérisation du charbon active préparé	37
V. Conclusion	39
Conclusion générale	40
Référence bibliographique	41

Introduction
générale

Introduction générale

De nos jours, le problème des métaux lourds, présents dans des eaux et des sols contaminés, est devenu de plus en plus préoccupant. Les métaux lourds ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux au maximum. Différentes techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées telles que l'échange ionique, l'extraction par solvant, l'osmose inverse, la précipitation et la Coprécipitation, les procédés membranaires, etc. Néanmoins, la plupart de ces techniques présentent des coûts d'exploitation élevés et, dans certains cas, sont limitées en terme de rendement d'élimination des métaux.

L'adsorption par les charbons actifs commerciaux est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux polluées par les métaux lourds. Cependant, ces adsorbants sont relativement coûteux et, par conséquent, peu accessibles à grande échelle. Une nouvelle méthode d'élimination des métaux lourds en solution de manière efficace et économique est basée sur l'utilisation de matériaux d'origine naturelle. Leur utilisation vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles. Ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption, une importante surface spécifique et leur abondance dans la nature.

En raison de sa teneur élevée en substances organiques, son rejet dans la nature représente une importante source de pollution environnementale. La valorisation de la biomasse semble la meilleure solution pour diminuer son mauvais impact sur l'environnement. L'une des valorisations possibles de ce matériau est son utilisation pour la décontamination des eaux chargées en métaux lourds.

L'objectif de cette étude consiste à la valorisation de la biomasse (*Pterygota* *Macrocarpa* et la boue d'épuration) pour l'élimination des métaux lourds à partir de solutions synthétiques par le procédé d'adsorption. Et d'étudier l'efficacité des charbons préparés.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

Le premier rassemble des généralités sur la pollution des eaux par les métaux lourds et leurs impacts sur la santé humaine et l'environnement, les normes réglementation des rejets de métaux lourds. Ce chapitre présente aussi un aperçu sur la pollution par le cuivre.

Introduction

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de phénomène d'adsorption, en parlant sur les paramètres influençant, les isothermes, la cinétique et les modèles utilisés pour la description de ce phénomène.

Le troisième chapitre est destiné à la méthodologie de préparation de charbon à partir de deux matières organiques (Pteryogota Macrocarpa et les boues d'épuration), en étudiant l'effet de quelques paramètres sur l'adsorption de charbon préparé.

En fin on achève ce manuscrit par une conclusion générale.

Chapitre I
Généralités sur la pollution
par les métaux lourds

I. Introduction :

Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux, l'accent est mis, ces dernières années sur les métaux lourds. Ces éléments, souvent considérés comme peu toxiques par rapport à un certain nombre de composés organo- halogénés présentent toutefois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradable . En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être détruits ou éliminés mais sont seulement transformés. C'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement [1].

La pollution est comme étant «une dégradation du milieu naturelle par des substances chimiques des déchets industriels». C'est une modification physico-chimique ou biologique d'un écosystème par l'introduction d'un élément extérieur qui crée des nuisances voir un danger pour le monde du vivant.

II. Type de la pollution :

II.1.La pollution de l'air :

La pollution atmosphérique peut être définie comme la présence d'impuretés dans l'air pouvant provoquer un gêne notable pour les personnes et un dommage aux biens .la pollution atmosphérique est donc fortement influencée par le climat et tout particulièrement par le vent, la température, l'humidité et la pression atmosphérique.[2]

La figure 01 présente la pollution de l'air issu des rejets fumières des usines.



Figure I.1 : la pollution de l'air [3]

II.2. La pollution de sol :

La pollution du sol peut être diffuse ou locale, d'origine industrielle, agricole (suite à l'utilisation massive d'engrais ou de pesticides qui s'infiltrent dans les sols).Ces pollution agricoles peuvent avoir plusieurs impacts sur la santé humaine, en touchant des nappes phréatiques d'une part et en contaminant par bioaccumulation les cultures poussant sur ces sols d'autre part. [2].

La figure 02 présente la pollution de sol issu des rejets les déchets aménagés



Figure I.2 : la pollution de sol[4]

III. Généralité sur la pollution de l'eau :

III.1. La pollution de l'eau :

Un milieu aquatique est dit pollué lorsqu'on note la présence d'agents physiques, chimiques ou biologiques dans l'eau, issues des activités humaines, qui dégrade les caractéristiques physico-chimique de cet milieu, et qui la rendent impropre à son utilisation par l'homme et/ou perturbent les écosystèmes aquatiques [5].



Figure I.3 : la pollution de l'eau[6]

III.2. Les types de polluants de l'eau :

III.2.1. polluants organiques :

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérogènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur

prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{-2}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris. [5]

Le seuil de toxicité de polluants organiques est présenté sur le tableau (1) suivant.

Tableau I.1 : Seuil de toxicité de polluants organiques. [5]

Polluants	(valeur limite en mg/L)		
	Procédé aérobie	Nitrification	Procédé anaérobie
-Hydrocarbures	50	50	50
-Phénol	50(1000) **	10	(*)
-Dinitrophénol	5	(*)	5
-Pentachlorophénol	5	(*)	5
-Chloroforme	20	20	10
-Chlorure de méthylène	50	(*)	(*)
-Chlorure	15000	(*)	(*)
-Nitrites	40	(*)	(*)
- Sulfites	20	(*)	(*)
-Ammoniac	1600	(*)	(*)

(*) : Résultats insuffisants

(**) : Après acclimations des bactéries

III.2.2. Polluants inorganiques :

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [7]

Généralement, l'implantation d'unités industrielles privilégie les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations et aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels. En effet l'eau a

longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes. A titre indicatif le tableau (2) suivant présente le seuil de toxicité des polluants minéraux en France. [7]

Tableau I.2 : Seuil de toxicité des polluants minéraux en France. [5]

Polluants	(valeur limite en mg/L)		
	Procédé aérobie	Nitrification	Procédé anaérobie
-Cuivre	2	1	1
-Zinc	5	0.5	5
-Plomb	1	0.5	5
-Chrome	5	2	5
-Nickel	1	0.5	2
-Cadmium	0.2	0.5	(*)
- Sulfures	20(20) **	(*)	100
- Cyanures	1(50) **	(*)	(*)

(*) : Résultats insuffisants

(**) : Après acclimations des bactéries

III.3. Paramètres de pollution des eaux :

III.3.1. Les matières en suspension (MES) :

Elles désignent toutes les matières organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau pour donner une eau trouble. Les MES diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent. [5]

III.3.2 .Les sels minéraux :

Les sels minéraux représentent des polluants majeurs de par les masses mises en jeu ainsi que par leurs effets biologiques. Ils affectent la potabilité des eaux superficielles, même pour usages industriels si leur concentration est assez importante .[5]

III.3.3. Les éléments nutritifs :

L'agriculture n'est pas la seule responsable des rejets d'azote, de phosphates et d'autres éléments nutritifs dans l'environnement. Elle joue un rôle majeur à cet égard, est d'environ les 2/3 des rejets d'azotes dans les masses superficielles d'eau douce et de mer et d'environ 1/3 de phosphore [7]. L'azote est déjà présent en abondance dans la nature comme résidu de la vie des végétaux (humus du sol), des animaux (lisiers) et des hommes (rejets d'eaux usées industrielles ou domestiques). Il peut aussi être apporté par des engrais minéraux de synthèse.

Les nitrites sont rarement présents dans les eaux de surface (moins de 1mg/l), mais leur présence peut être suspecte car elle est souvent liée à une détérioration microbologique de l'eau. En revanche, les nitrates (stade final de l'oxydation de l'azote) sont beaucoup plus abondants. Ils sont très solubles et peuvent s'infiltrer dans le sol et dans les eaux souterraines ou se déverser dans les cours d'eau par ruissellement. Les limites imposées en 2001 sont de 50 mg/L et de 0.1 à 0.5 mg/L pour les nitrates et nitrites, respectivement. [7]

III.3.4. Les micro-organismes :

L'origine de la pollution microbologique peut être au niveau de la ressource (eau brute, ouvrage de captage), mais elle peut être aussi dans le réseau ou dans les ouvrages de stockage. Aussi comme mentionné auparavant, au cours de son transport, l'eau peut subir des dégradations et notamment des contaminations microbologiques. Ce sont, par exemple, les intrusions de pollutions extérieures par des retours d'eau ou des fuites, des phénomènes de corrosion ou de perméabilisation liés à la nature des matériaux. [8]

III.3.5. Les matières colorantes :

Dans la pollution de l'eau industrielle, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car en plus d'avoir les effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement désagréable. Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, avec de grandes quantités des matières en suspensions organiques. Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées [9].

III.4. Classification des pollutions :

On peut classer les pollutions à partir de nombreux critères ; parmi ces critères la nature de l'agent polluant.

- Selon la nature de l'agent polluant on distingue :
 - Nature Physique : rayonnements ionisants, réchauffement artificiel du milieu ambiant dû à une source de chaleur technologique
 - Nature Chimique : substances minérales, organiques abiotiques ou encore de nature biochimique
 - Nature Biologique : microorganismes pathogènes, population d'espèces exotiques invasives introduites artificiellement par l'homme [2].

IV. Généralité sur la pollution de métaux lourds :

IV.1. La pollution par les métaux lourds :

Les métaux lourds sont généralement définis comme des éléments traces métalliques (ETM) à cause de leurs présences en très faibles concentrations . Les métaux lourds sont considérés comme des composés chimiques de faibles densités qui sont fortement toxiques . En outre, ils sont définis en tant que métaux ayant des masses atomiques entre 63,5 et 200,6 g/mol et une densité supérieure à 5 g cm⁻³ . D'un point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leur effet physiologique et toxique : métaux essentiels et métaux toxiques.

Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques .C'est le cas du cuivre (Cu), nickel(Ni), zinc (Zn) et le fer (Fe). Par contre, les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. C'est le cas du plomb (Pb), le mercure (Hg) et le cadmium (Cd) . En effet, ils conduisent à un plus grand risque pour la santé humaine et l'environnement .

La pollution par les métaux lourds se fait généralement à cause de deux sources :les sources naturelles et les sources anthropiques.[1]

- Les sources naturelles proviennent de l'érosion naturelle des sols.
- Les sources anthropiques sont liées aux activités urbaines et industrielles ainsi qu'à l'utilisation des fertilisants dans l'agriculture. Les sources anthropiques sont vastes et leur introduction est plutôt récente dans l'environnement[1]

Tableau I.3 : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde. [1]

Métal lourds	Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds (t an ⁻¹)	
	Sources naturelles	Sources anthropiques
Chrome (Cr)	44000	3077
Cuivre (Cu)	28000	38189
Nickel (Ni)	30000	55642
Plomb (Pb)	12000	331854
Zinc (Zn)	45000	131866

IV.2. Sources d'émission des métaux lourds :

IV.2.1 Les sources agricoles :

Les métaux traces sont présents dans deux types d'intrants agricoles : les engrais minéraux et, de façon plus localisée, dans certains amendements organiques. Ainsi les engrais phosphates sont obtenus à partir de minerais riches en potassium qui contiennent aussi du cadmium en concentrations variables selon les sources.[1]

IV.2.2 Les sources industrielles :

De très nombreuses industries utilisent des métaux. Les poussières et fumées ainsi que les rejets de sites industriels, assez contrôlés actuellement, ont pu conduire par le passé, sur de longues périodes, à des contaminations notables [10].

IV.3. Toxicité des métaux lourds :

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Plusieurs organismes internationaux comme l'organisation mondiale de la Santé (OMS), centre pour le contrôle et la prévention des maladies (CDC), l'organisation conjointe d'alimentation et d'agriculture (FAO)/WHO, Comité d'experts sur les additifs alimentaires (JECFA) et l'agence internationale pour la recherche sur le cancer (CIRC) ont travaillé sur la toxicité des métaux lourds [1].

Le tableau 04 représente certains métaux lourds avec leurs gammes de toxicité selon l'OMS, leurs sources et leurs effets sur la santé humaine.

Tableau I.4 : Les limites selon l'OMS, sources et les effets toxiques de certains métaux lourds [1].

Métal lourds	Limites OMS (mg/L)	Sources et utilisations	Effets
^(1,2) Zinc (Zn)	5	Activités industrielles et minières (galvanisation, soudage, Cosmétique et pigment, etc.), activités agricoles.	Risque de cancer de la prostate, Les troubles respiratoires, fièvre des fondeurs .
^(1,2) Cuivre (Cu)	1.3	Activités urbaines et trafic routier, engrais, activités industrielles (conduites d'eau, fils électriques et radiateurs d'automobiles).	Allergies, anémie, diabète, alopecie, l'arthrite, fibrose kystique.
^(1,2) Chrome (Cr)	0.05	Activités industrielles (industries de cuir et de chromage)	Cancérogène et mutagène modifiant les bases de L'ADN, allergies dermatite et ulcères de la peau, hémorragie interne .
⁽²⁾ Cadmium (Cd)	0.005	Activités industrielles (fabrication des plastiques et caoutchouc, batteries, peintures), activités urbaines et agricoles.	Toxicité rénale, anémie, l'hypertension, perte de poids, cancer du poumon et fibrose pulmonaire
⁽²⁾ Plomb(pb)	0.05	Activités industrielles (Verres et céramiques, batteries, peintures, plomberie et alliages).	Diminution de la croissance des os, effets sur les Système nerveux et cardiovasculaire, une ataxie cancérogène.

⁽¹⁾Oligo-élément nécessaire jusqu'à certain seuil.

⁽²⁾Elément toxique au-delà d'une certaine limite.

D'autre part, certains métaux sont toxiques pour les organismes vivants (homme, animaux et plantes), et s'accumulent fortement dans les organismes vivants. Parmi les métaux toxiques : le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), l'arsenic (As) et le chrome (Cr) sont les causes les plus probables pour la plupart des maladies liées aux métaux lourds [11].

IV.4. Normes et réglementation :

L'industrialisation des pays développés et en voie de développement a multiplié les unités de production, qui rejettent des déchets sous forme solides, liquides ou gazeux souvent nocifs à l'environnement. Cette fin de siècle a été marquée sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industrialisés ; l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement. Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant en particulier les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels. [12]

Pour l'Algérie, le décret du 11 juin 2009 qui est publié au Journal officiel de République algérienne démocratique et populaire N° 36a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit :

Tableau I.5 : Normes de rejet d'effluent en Algérie[12]

Élément	Valeurs limites maximales (mg/l)
Aluminium	5
Cadmium	0.1
Chrome trivalent	2
Chrome hexavalent	0.1
Cuivre	1
Cobalt	2
Fer	1
Mercure	0.01
Magnésium	1
Nickel	2
Plomb	0.5
Zinc	2

Source : Journal officiel de République algérienne, 2009

IV.5. Pollution par le Nickel et Cuivre :

IV.5.1. Pollution par le nickel :

Le nickel, comme la majorité des métaux lourds, est toxique à des concentrations élevées. Il présente des effets néfastes sur la santé humaine et sur l'environnement. Le nickel n'est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles [13]. La répartition des

utilisations du nickel primaire dans le monde est représentée dans la figure 04. L'exposition humaine au nickel peut provenir de différentes sources (air, eau et aliments) [14]. La toxicité chronique du nickel pour les humains a le potentiel de produire une variété d'effets pathologiques chez l'homme variant de la dermatite de contact, la fibrose pulmonaire, maladies cardiovasculaires et rénales et le cancer des poumons et du nez [13].

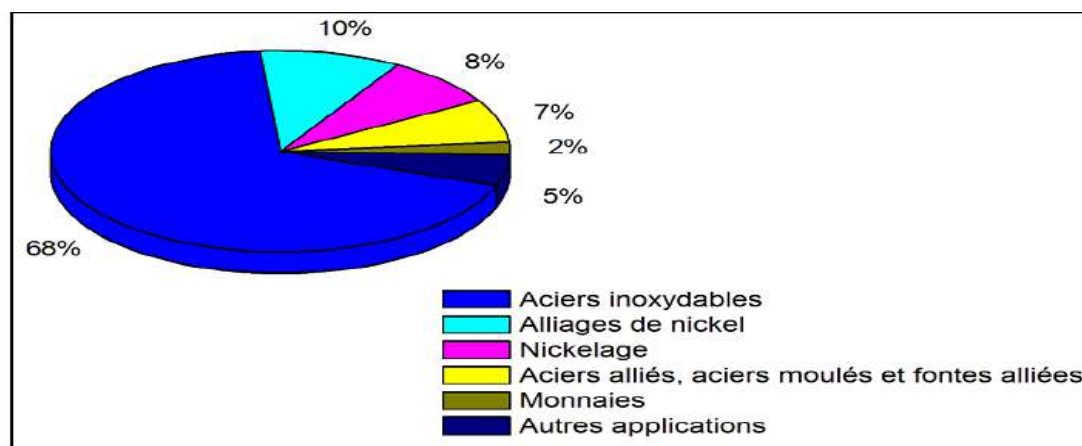


Figure I.4 : La répartition des utilisations du nickel [14].

IV.5.2. pollution par Le cuivre :

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse par des phénomènes naturels. En raison de ses propriétés physico-chimiques et mécaniques, le cuivre est utilisé dans de nombreuses industries. Mais des quantités de cuivre excessives supérieures à 5 mg/L considérées comme norme, peuvent causer des problèmes de santé graves [15]. Le cuivre, à dose plus élevée et sous ses formes oxydées, est un puissant poison pour l'homme, causant la maladie de Wilson [16], problèmes du système nerveux central, cancer du poumon et même la mort.

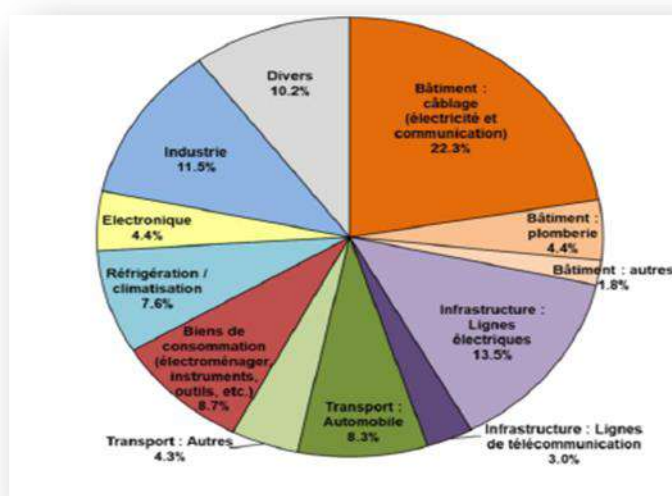


Figure I.5: les principaux usages de cuivre en 2016[17].

A. Les sources du cuivre et son utilisation :

Le cuivre est un métal très courant car il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et dans la vie courante. Dans l'environnement, il est généralement présent autour des sites sidérurgiques ou métallurgiques. Les sites d'électrolyse sont aussi des grands consommateurs de cuivre [1].

Le cuivre est présent dans la nature sous forme de métal et sous forme de minéraux, surtout de cuprite (Cu_2O) et de malachite (Cu_2CO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Les principaux minerais de cuivre sont les sulfures, les oxydes et les carbonates.

Le cuivre est principalement utilisé pour fabriquer des câbles, des fils et des appareillages électriques, car il possède la meilleure conductivité électrique de tous les métaux industriels. On l'utilise également pour les toitures, les canalisations d'eau et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion.[1]

Par ailleurs, comme c'est un excellent conducteur de chaleur, le cuivre sert à fabriquer des ustensiles de cuisine, des chaudières et des échangeurs de chaleur.

Le cuivre entre aussi dans la composition d'engrais et certains pesticides, sous la forme de sulfate de cuivre (de formule CuSO_4).

De nombreux alliages à base de cuivre (principalement le bronze) sont utilisés pour la fabrication de pièces de monnaie, de médailles, de statues et de cloches, en raison de leur dureté et de leur résistance et leur dureté à la corrosion.

Le cuivre a également des propriétés bactéricides reconnues : il détruit les microorganismes et les bactéries[1].

V. Conclusion :

Dans ce chapitre, on a présenté des généralités sur la pollution et les eaux contaminées par des métaux lourds et leurs Sources. En raison de l'industrialisation et de l'urbanisation, les métaux lourds posent un grand problème dans l'environnement. Les métaux lourds ne se dégradent pas dans les produits finaux. La présence de ces derniers a un impact dangereux pour l'écosystème, la santé de l'être humain, les animaux et les plantes, même à des concentrations très faibles. Cela nous conduit à de trouver un moyen efficace et en même temps économique pour l'élimination des ions de métaux lourds avant de rejeter les eaux ou les réutiliser. Bien que différentes solutions soient apportées, notamment dans l'utilisation de biosorbants qui sont l'objet de notre étude.

Chapitre II

Phénomène de l'adsorption

I. Généralité sur l'adsorption :

I.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.

I. 2. Définition du phénomène 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.

Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique.

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

La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide. [18]

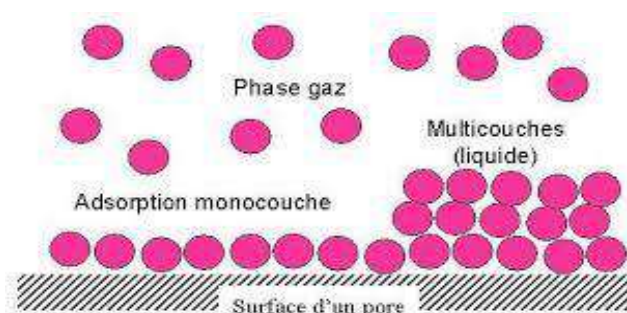


Figure II.1 : Exemple d'un phénomène de l'adsorption [19]

I.3. Description du phénomène d'adsorption :

La fixation d'un polluant sur un adsorbant comprend non seulement une étape d'adsorption mais aussi trois étapes de transfert de matières ou étapes de diffusion : la diffusion au cœur de la solution, la diffusion externe de film, et la diffusion interne de pores ou diffusion intra-

articulaire. La diffusion interne intra-articulaire correspond à la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur des pores de la particule.

Ces phénomènes de diffusion permettent d'obtenir des informations sur le type de mécanisme et ce sont, en général, les étapes qui limitent les cinétiques d'adsorption. [20]

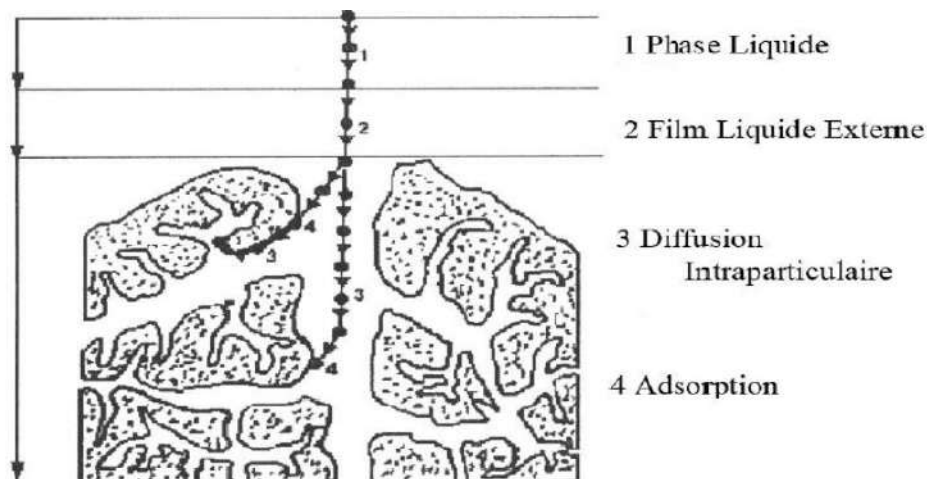


Figure II.2 :Description du phénomène d'adsorption. [21]

I.4. Influence des paramètres sur l'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [21]

I.4.1.Surface spécifique du matériau :

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice,...) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu. Aussi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonites par exemple) ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800m²/g. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel. Les adsorbants industriels (les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à 1200m²/g) caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH [22].

I.4.2.Nature de liaison adsorbât-adsorbant :

La nature de liaison est définie par l'énergie libre d'interaction « G » entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface. Cette énergie est directement mesurable dans le cas de l'adsorption des gaz. Par contre, en milieu aqueux, les

techniques calorimétriques n'enregistrent que l'enthalpie différentielle d'adsorption correspondant à la différence des énergies d'adsorption des molécules adsorbées et de désorption de l'eau à l'interface. [23]

I.4.3. Temps de contact entre le solide et le soluté :

À l'équilibre, il y a l'échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restantes en solution.

I.4.4. Affinité du solide pour la substance en solution :

La compétition entre soluté lorsque la substance étudiée est dans un mélange. Pour l'essentiel, les forces attractives de VANDER WAALS et les forces attractives électrostatiques (coulomb) sont à l'origine de l'adsorption. Par exemple on observe une forte affinité des molécules aromatiques pour la structure graphitique du charbon, et une répulsion des molécules polaires non aromatiques.

Vitesse d'adsorption : alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on augmente la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée, la décoloration des solutions par adsorbants solides.[24]

I.4.5. Nature de l'adsorbant :

Étant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Les adsorbants en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Puis à leur surface interne, elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz. La diffusion du corps adsorbé vers la surface interne s'opère lentement dans le solvant et devient encore plus lente dans les petits capillaires. De ce fait, l'énergie d'adsorption de l'adsorbant est moins importante pour le travail en phase liquide que pour celui en phase gazeuse. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée [24]

I.4.6. Nature du solvant :

Puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature de solvant sur l'adsorption devient très marquée. Le taux d'adsorption est déterminé principalement par la tension interfaciale solide-liquide. L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique.

L'élution ou désorption de l'adsorbât opération inverse de l'adsorption sera au contraire plus aisée avec un solvant organique qu'avec l'eau. [23]

I.4.7. Nature de l'adsorbât :

Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ses solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné, à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Plus une substance est polaire, grande est son adsorption sur une surface polaire, à toutes choses égales. De même moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire.

En résumé, la capacité d'adsorption augmente lorsque :

- La concentration du soluté adsorbable augmente.
- La surface spécifique de l'adsorbant augmente.
- Le poids moléculaire du soluté augmente.
- Le pH diminue, pour autant que cette diminution de pH s'accompagne d'une diminution de la solubilité des solutés. [25]

II. Principaux adsorbant :

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés, de poudre. Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles, furent les argiles et terres colorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées.

Ils sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique plus ou moins grande, celle -ci détermine la capacité d'adsorption qui n'est autre que la quantité de substance fixée par unité de masse du solide. Elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité. Ainsi, les distributions de taille des grains et des pores sont des propriétés importantes. [26]

Tableau II .1 : Les principaux adsorbants [26]

Adsorbant Surface spécifique	Adsorbant Surface spécifique m ² /g	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4.0 à 20	0.4 à 0.6
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0.3 à 0.8	0.35 à 0.5

II.1.charbon actif :

Le charbon actif est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées. Il peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain. Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée ($700\text{-}1500\text{ m}^2/\text{g}$) et une porosité également très élevée.

Ce matériau adsorbant a été utilisé récemment pour la dénitrification des eaux par adsorption sur le matériau sous forme de grain et sous forme de poudre[25]



Figure II.3 :le charbon actif vu au microscope électronique[27]

II.2.Les argiles :

L'intérêt accordé aux argiles se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeable des cations inter foliaires. Ces derniers confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles. Nous pouvons distinguer [25]

II.2.1.La montmorillonite :

La surface spécifique de la montmorillonite peut aller jusqu'à $800\text{ m}^2/\text{g}$. La surface de la montmorillonite présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis de l'ion OH^- . Elle développe une grande affinité à adsorber les métaux lourds.[25]



Figure II.4 :La montmorillonite [28]

II.2.2 La kaolinite :

Cette argile est particulièrement répandue dans les sols provenant de régions à climat chaud et humide. Elle a été utilisée récemment dans l'adsorption du colorant bleu de méthylène et l'adsorption des métaux lourds tels que le Zinc. [25]

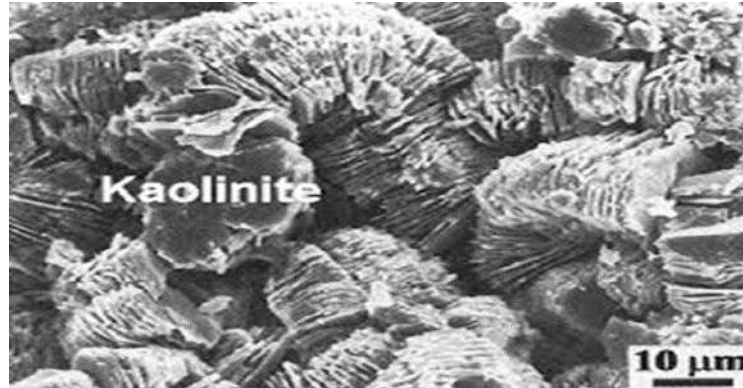


Figure II.5 :La kaolinite vue au microscope électronique[29]

II.2.3.L'illite :

C'est une argile très répandue dans les sols. Elle a fait l'objet d'une étude sur sa capacité d'adsorption des colorants cationiques[25]



Figure II .6 : L'illite[30]

II.2.4.La bentonite :

Les bentonites ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de les maintenir à un état échangeable. Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.). L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'ouest algérien et qui ont fait l'objet de plusieurs investigations sur leur potentialité de matrice absorbante. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam16 Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes[25]

II.3. Les zéolithes :

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants.[25]



Figure II .7 : Les zéolithes.[31]

II.4. Les adsorbants minéraux :

On peut citer les alumines et les oxydes métalliques divers. Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité dépend étroitement du pH et de leur mésoporosité. En dessous du point isoélectrique, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs. Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxy-hydroxydes ferriques, présentent réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc.... [25]

II.5. Les adsorbants organiques :

Ce sont les résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 et 750 m²/g. Ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer [25]

III. Les applications de l'adsorption :

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- Séparations gazeuses : Cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autre gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et les fractionnements des hydrocarbures volatils.
- Séparations liquides : Cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Traitements des eaux issus des différentes industries (agroalimentaires, textiles,... etc.)

[26]

IV. Isotherme d'équilibre d'adsorption :

L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe émet des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interaction entre molécules adsorbées ou non. De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter. Cette classification, proposée par Giles et al en 1974, concerne les solutés à solubilité limitée. Elle est basée sur la forme de la partie initiale de la courbe selon laquelle les isothermes d'adsorption ont été divisées en quatre classes principales **S**, **L**, **H**, **C** [26]

Lorsque : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante)

Classe L : Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en 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 [26]

Classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut [32]

Classe H : la quantité adsorbée apparaît importante à une 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 forte [32]

Classe C : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier [26]

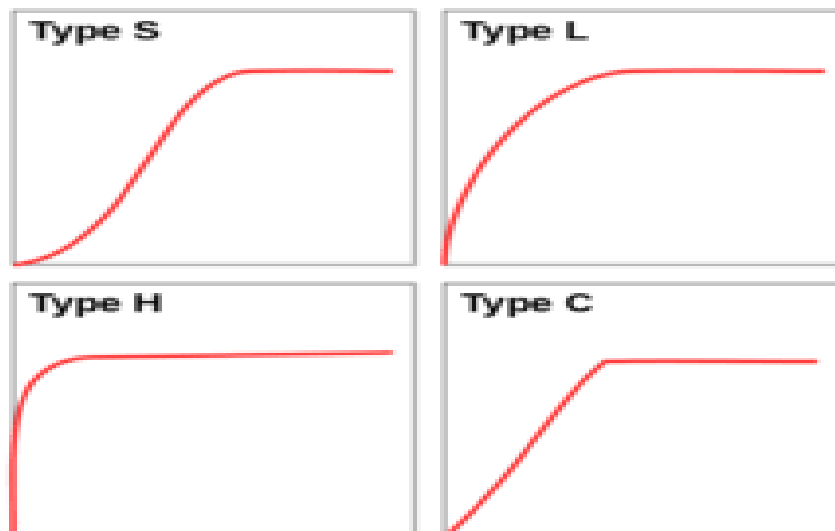


Figure II.8 : les différentes isothermes d'adsorption [33]

IV.1. Modélisation de l'équation d'adsorption :

Tableau II.2 :Principaux modèles des isothermes [26]

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
Langmuir 1	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} * \frac{1}{q_m k_1} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
Langmuir 2	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = C_e * \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_1}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e
Langmuir 3	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$q_e = -\frac{1}{k_1} * \frac{q_e}{C_e} + q_m$	q_e vs $\frac{q_e}{C_e}$
Langmuir 4	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$\frac{q_e}{C_e} = -K_1 * q_e + K_1 * q_m$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs q_e
Langmuir 5	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$\frac{1}{C_e} = K_1 * q_m * \frac{1}{q_e} - K_1$	$\frac{1}{C_e}$ vs $\frac{1}{q_e}$
Freundlich	$q_e = kf * C_e^n$	$\ln q_e = \ln kf + n \ln C_e$	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$
Elovich	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = K_E * C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln (K_E q_m) - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ vs q_e
Temkin	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln (KT * C_e)$	$q_e = BT \ln KT + BT \ln C_E$ Avec $B_T = \frac{q_e * RT}{\Delta Q}$	q_e vs $\ln C_e$

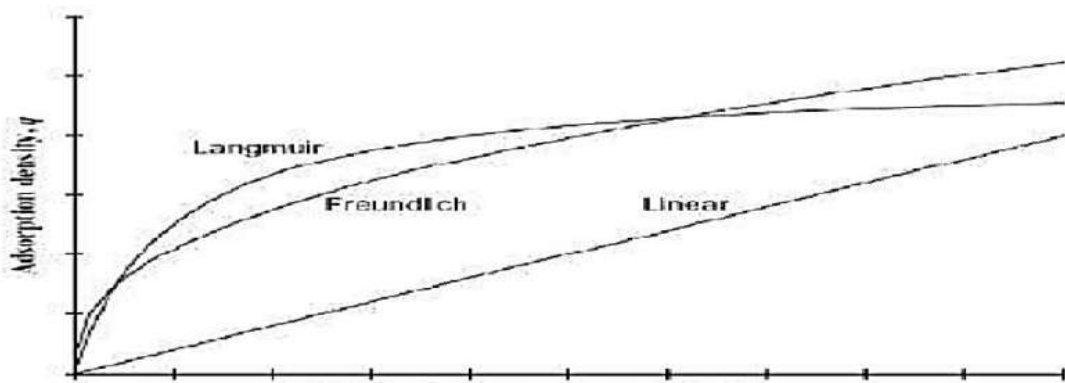


Figure II.9 : Représentation les 3 types d'isothermes[34]

V. Cinétique d'adsorption :

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique

du processus d'adsorption. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permet de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques. Ce mécanisme dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant mais dépend aussi du transfert de matière [26]

V.1. Modèle du pseudo-premier ordre : modèle de Lagergren :

La loi de vitesse s'écrit

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Ou' :

q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t .

K_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1})

Après intégration de l'équation et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales [35]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (2)$$

V.2. Modèle du pseudo-second ordre : modèle de Ho et McKay :

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (1)$$

q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t .

K_2 est la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.mn)

Après intégration de l'équation et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante [35] :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

VI. Types d'adsorptions :

VI.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption) :

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant.

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche [36]

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. [37]

VI.2. adsorption physique(ou physisorption) :

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.

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température et 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 ;
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol. [37]

VI.3. Modes d'activation de charbon :

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes. La matière première une fois lavée et séchée elle est envoyée vers section broyage puis tamisage. En suite elle subit un traitement ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant selon deux procédés distincts. Le **tableau II-3** présente une description entre l'activation physique et chimique.

Tableau II.3 : Comparaison entre l'adsorption physique et chimique[34]

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

VII. Conclusion :

Au cours de ce chapitre, on conclut que le phénomène d'adsorption est défini comme étant une réaction de surface. On a cité deux types de matériaux adsorbants, parmi ces adsorbants les plus répondus, le charbon actif. Afin d'élaborer ce dernier à partir des déchets organiques, deux modes d'activation sont employées. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption en exposant les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes.

Chapitre III
charbon actif



I. Généralité sur charbon actif :

I.1. Introduction :

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite... . La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un départ important. Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Ils sont préparés à partir de matériaux carbonés de nature minérale ou organique, carbonisés puis activés par des méthodes physique ou chimique.

I.2. Définition d'un charbon actif :

Le charbon actif est un matériau poreux c'est-à-dire qu'il possède des cavités ou des canaux appelés pores, pouvant piéger des ions, des atomes et des molécules... . Les charbons actifs sont des matériaux de porosité élevée qui sont largement utilisés pour la séparation des gaz, la récupération des solvants, le déplacement des polluants organiques des eaux et comme support de catalyseur.

L'étendue de l'interface existant entre un solide poreux et une phase fluide doit tenir compte de l'aire latérale de tous les pores appelé surface interne par opposition à la surface externe qui est l'enveloppe des particules. La somme de la surface externe et la surface interne c'est la surface totale.

Les cinétiques et les isothermes d'adsorption sont importantes pour mieux comprendre l'influence de la structure et les caractéristiques physico-chimiques des charbons sur les mécanismes d'adsorption.

Plusieurs paramètres permettent de caractériser un charbon actif :

- Le volume poreux et la taille des pores sont déterminés par manométrie d'adsorption - désorption (sous azote à 77K).
- La surface spécifique d'un adsorbant qui est une surface par unité de masse (m^2/g), représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de BRUNAUREMMET et TELLER (BET) [38].

Le matériau est calciné en absence d'oxygène pour obtenir un solide amorphe riche en carbone. Il ne possède qu'une porosité primaire (pores trop petits) et ne peut être employé comme un adsorbant sans un traitement complémentaire. Le pouvoir adsorbant du charbon est créé ou augmenté par un procédé d'activation [38.39].

I.2.2 Description et propriétés des charbons actifs :

Ils se présentent sous plusieurs formes selon les applications :

- A. Charbon actif en poudre (CAP) :** Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 μ m. Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique et est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides .[34]
- B. 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.[34]
- C. Charbon actif texturé (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.[34]



Figure III .1 : Différentes formes de charbon actif .[34]

Tableau III.1 : Classification de la forme des charbons actifs.[34]

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 III.2 : Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC. [34]

Les pores	Rayons des pores (nm)	Volumes poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surfaces spécifiques ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
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

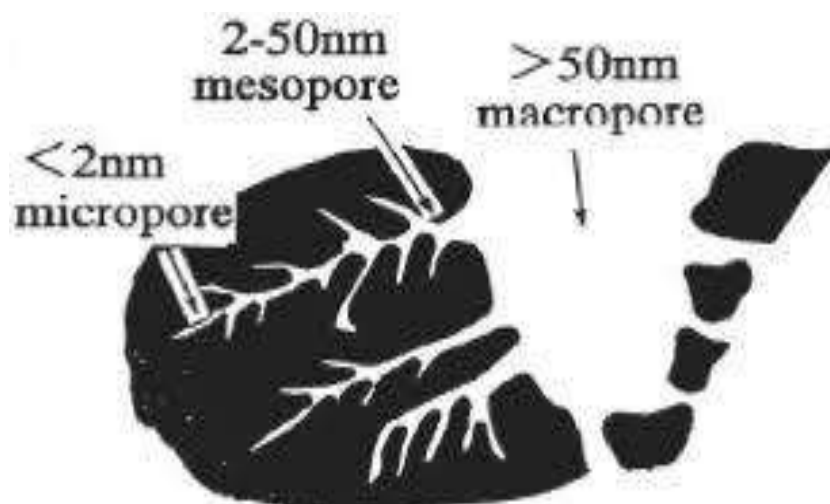


Figure III.2 : La taille de différents pores vu en microscopique.[40]

II-procédure de fabrication et activation de charbon actif :

II-1 Carbonisation (ou pyrolyse) :

La carbonisation ou pyrolyse transforme le polymère de départ en matériau carboné par décomposition thermique à haute température (400°C à 1000°C) et sous vide ou atmosphère inerte. Au cours de cette étape plusieurs réactions sont observées au niveau du précurseur. Les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur pour conduire à des matériaux plus riches en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. La microstructure de base se développe vers 500°C, mais les pores ainsi formés contiennent divers produits de décomposition. Elle est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple

carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une grande capacité d'adsorption, car elle donne des produits ayant une structure poreuse rudimentaire ne leur permettant pas d'être utilisés comme adsorbants sans une activation supplémentaire [26.41]

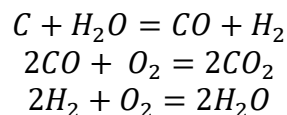
II-2- Activation :

La seconde étape est l'activation du produit. Ce traitement sert à améliorer la porosité du matériau en augmentant le volume poreux et en élargissant le diamètre des pores formés lors de la carbonisation, mais également en créant de nouveaux pores. La structure et la distribution des pores sont déterminées par le précurseur lui-même et l'étape de carbonisation. L'activation sert également à accroître le nombre de sites actifs nécessaires à l'adsorption les atomes de carbone qui sont à la périphérie des cycles aromatiques ont tendance à former des fonctions oxydées en surface Pour simplifier les mécanismes, on peut résumer l'activation en deux étapes. Dans la première, la structure du squelette carboné est désorganisée, ce qui entraîne l'ouverture des pores et permet d'optimiser les capacités d'adsorption. Dans la seconde, l'activation est un peu plus poussée et permet l'oxydation des atomes de carbone des cycles aromatiques produisant des sites actifs et des pores plus importants. On en distingue l'activation physique et chimique.[26]

II.2.1. Activation physique :

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000 °C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydants, sont en général, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité. [42]

Réaction d'activation physique présente dans les équations suivantes :[34]



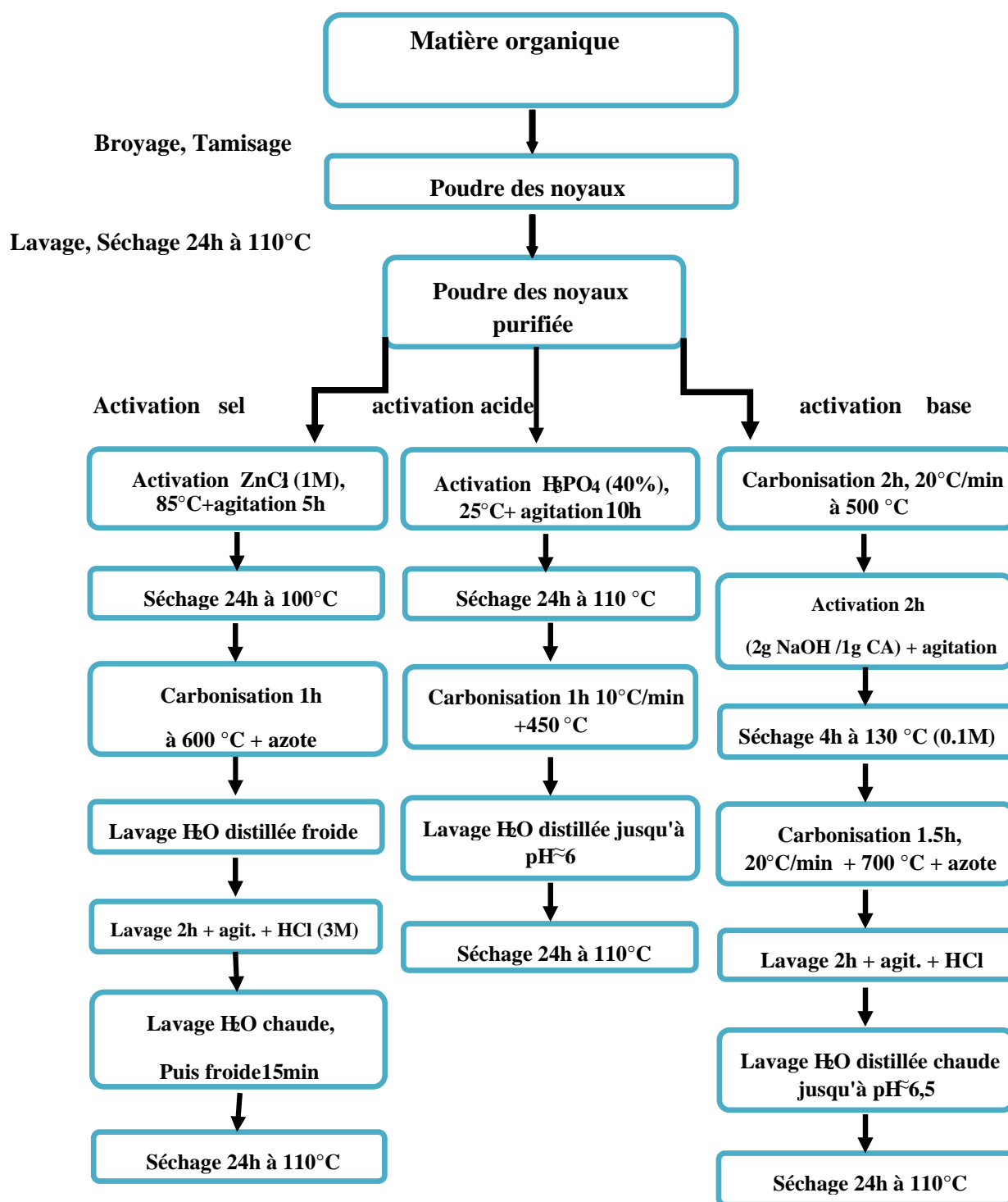
II.2.2.Activation chimique :

L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly disperse : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur.[43]

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique peut être récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus larges. [42]

Exemple d'activation par 3 produite :

Protocoles d'activation des sous-produits de l'agriculture. [36]



II.3. Le degré d'activation :

Le degré d'activation (ou taux d'activation) est un facteur important. Il est souvent appelé « burn-off » et caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale. Le degré d'activation ou le burn-off augmente avec la durée de l'activation. Il est exprimé selon l'équation suivante : [44]

$$\text{Le degré d'activation (\%)} = ((\text{masse initiale}) - (\text{masse finale})) \times 100 / (\text{masse initiale})$$

III. Caractérisation de charbon actif :

III.1. Les caractéristiques physiques:

III.1.1. Structure du charbon actif :

Un charbon actif est constitué d'un agencement désordonné de microcristaux de tailles variables (5 à 150 Å). Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å. La présence d'hétéroatomes conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux.[43]

III.1.2. La surface spécifique (aire massique) :

La surface développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire, elle est rapportée à l'unité de masse de charbon et peut atteindre 2700 m²/g [43]

III.1.3. La porosité :

Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions.[43]

III.2. Les caractéristiques chimiques :

Les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés. Ces groupements de surface sont à l'origine du caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques.[43]

IV. adsorption de cuivre :

IV.1. Adsorption sur le charbon active de bois de PTERYOGOTA MACROCARPA :

IV.1.1. Définition de PTERYOGOTA MACROCARPA :

Est une espèce de plante à fleurs de la famille des malvacées. On le trouve au Cameroun, en Côte d'ivoire, au Ghana, au Nigéria et en Sierra Leone. [45]

Le bois (nom commerciaux : koto) est utilisé pour les panneaux de placage, le contreplaqué, les lambris On utilise le bois comme un combustible. [46]



Figure III.3 : Pterygota Macrocarpa [47]

IV.1.2. Préparation des charbons actifs :

La matière première est le bois de Pterygota macrocarpa, échantillonné dans une scierie dans la localité d'Adzopé (Côte d'Ivoire). L'activation est faite par imprégnation pendant 24 heures de morceaux de bois découpés en dé dans deux agents oxydants. Le recuit est effectué pendant 8 heures à la température de carbonisation dans un four à moufle de type Nabertherm West Germany. Les conditions de carbonisation sont présentées dans le **Tableau III-4**. Après le recuit, les charbons obtenus sont refroidis ensuite lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage soit égal à 7. [48]

Tableau III.3 : Condition d'obtention des charbons [48]

Agents oxydants	Température de carbonisation (°C)	Dénomination des charbons obtenus
Activé au H ₃ PO ₄ commercial	500	H500
	600	H600
Activé au ZnCl ₂ 1N	500	Z500
	600	Z600
Non activé	500	N500
	600	N600

IV.1.3. Caractérisation des charbons actifs :

Les différentes caractéristiques sont résumées dans le **Tableau III-5**. Ces caractéristiques permettent d'apprécier le pouvoir adsorbant des charbons. En effet, un matériau sera d'autant plus adsorbant qu'il possède un faible taux de cendre, une acidité élevée et une grande surface spécifique. Les résultats obtenus montrent que ces caractéristiques varient d'un échantillon à l'autre. H600 possède le plus faible taux de cendre, Z600 la quantité la plus élevée de groupements fonctionnels acides et N600 la plus grande surface spécifique. Ces résultats montrent que les caractéristiques des charbons préparés dépendent des conditions opératoires (température et agent oxydant) [48]

Tableau III.4 : Caractéristiques des charbons préparés [48]

Echantillons	Taux de cendres (%)	Neutralisation en méq.g ⁻¹		S _L (m ² .g ⁻¹)
		NaOH	NaHCO ₃	
Z500	8	11,1	6,6	219,21
Z600	11	13,1	7,5	228,19
H500	7	12,6	7,6	54,87
H600	6	10,5	3,7	23,76
N500	7	-	-	224,39
N600	9	-	-	271,3

IV.1.4. Enlèvement des métaux sur les charbons :

A. Effet de la masse de charbon :

La masse initiale de l'adsorbant affecte la capacité d'enlèvement des métaux. Avec un volume de 50 ml de solution de Cu²⁺, différentes masses des charbons ont été prélevées de sorte à avoir des doses de 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 et 30g/L.

Le temps d'agitation est fixé à 1 heure et le pH de la solution est égal à 3. Les courbes de la **Figure III-4** montrent que la rétention du cuivre sur les charbons croît avec l'augmentation de la masse de charbon. L'augmentation de la quantité de l'adsorbant entraîne une augmentation de la surface de contact. Ainsi, plusieurs sites d'adsorption sont disponibles pour assurer une rétention plus accrue des cations métalliques.[48]

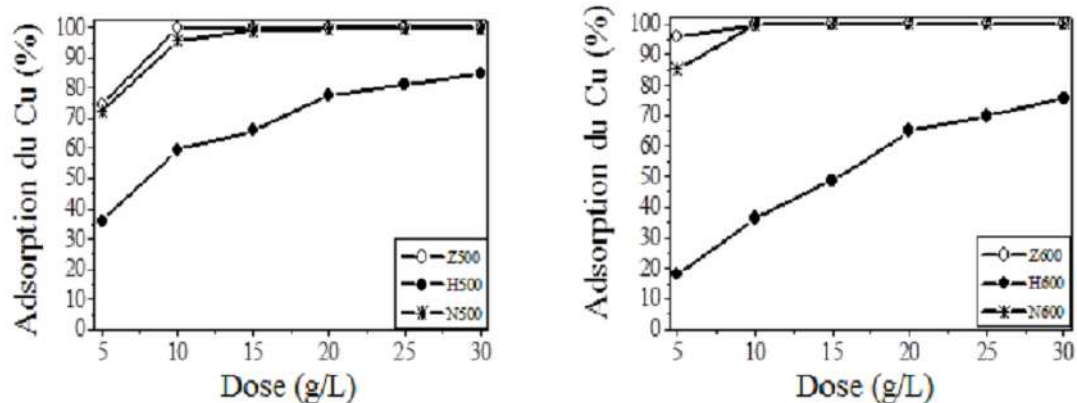


Figure III- 4 : Taux d'enlèvement des métaux en fonction de la masse de charbon [48]

L'adsorption du cuivre montre l'importance de la surface spécifique dans l'adsorption des métaux. En effet, les charbons H500 et H600 ont les taux d'adsorption les plus faibles du fait de leurs faibles surfaces spécifiques. La quantité et la nature du charbon influencent la capacité de rétention des métaux en milieu aqueux. De façon générale, l'adsorption maximale de charbons utilisés est atteinte autour de 20g/L. L'influence du pH est étudiée sur l'élimination des cations de cuivre dans les solutions aqueuses pour une dose de charbon fixée à 20g/L.

B. Effet du pH initial de la solution métallique :

Le pH est un paramètre très important dans l'adsorption des ions métalliques en solutions aqueuses. Il affecte non seulement la solubilité de ces ions mais aussi l'hydratation des groupes fonctionnels à la surface des adsorbants et le degré d'ionisation des adsorbants durant la réaction. Les courbes de la **Figure III-5** montrent l'évolution des taux de rétention en fonction du pH de la solution. Les taux de rétention augmentent avec le pH de la solution. Le maximum de rétention est atteint à partir de pH 3.

Pour les valeurs de pH supérieures à 3, les taux de rétention des métaux est faible et tend à diminuer pour certains charbons. Cela pourrait s'expliquer par le fait que quand le pH augmente, les précipités se forment. Les liens entre les métaux et les groupes hydroxyles à la surface de l'adsorbant et d'autres interactions peuvent entraver la diffusion des cations métalliques à la surface ou dans les pores des charbons. L'absorption du cuivre est influencée par la surface spécifique du charbon. Les plus faibles absorptions sont constatées pour les charbons de faibles surfaces spécifiques c'est-à-dire H500 et H600. [48]

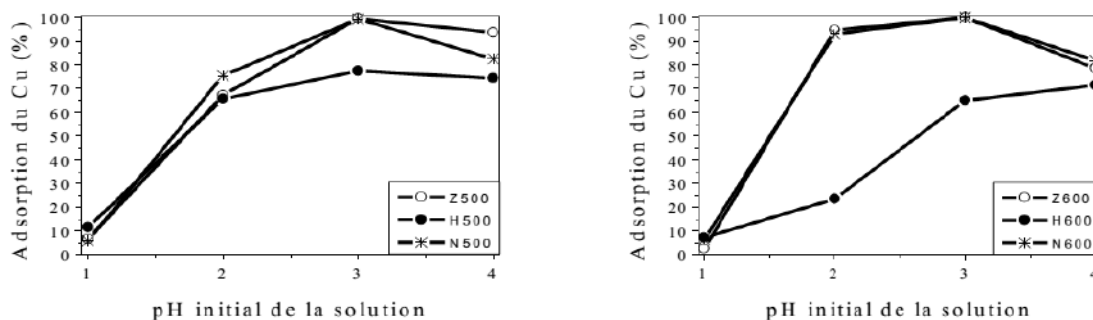


Figure III.5 : Taux d'enlèvement des cations métalliques en fonction du pH [48].

C. Étude de la cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption de cation de cuivre sur les différents charbons a été effectuée avec une densité de 20g/L et une solution à pH initial 3. Les pourcentages de rétention de cuivre sont présentés dans **la Figure III.6** suivante. Les charbons H500 et H600 ont une faible affinité pour le cuivre.

Les charbons activés au chlorure de zinc et les charbons non activés présentent de forts taux d'adsorption pour le cuivre à cause de leurs grandes surfaces spécifiques. En effet, la surface spécifique est un paramètre très important qui permet de prédire la capacité d'adsorption d'un matériau adsorbant. L'absorption du cuivre est donc influencée par la surface spécifique du charbon. [48].

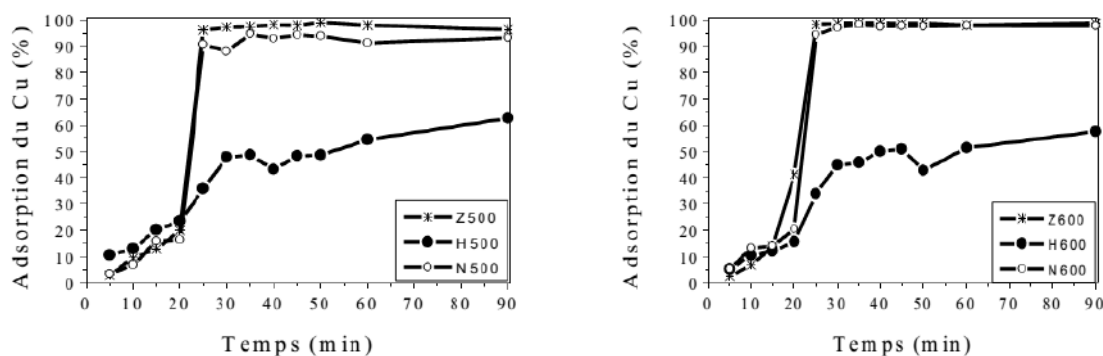


Figure III.6 : Taux d'adsorption de cuivre en fonction du temps. [48]

IV.2. Adsorption sur le charbon active des boues d'épuration :

IV.2.1. Définition des boues d'épuration :

Les boues d'épuration sont définies par le Comité Européen de Normalisation (CEN) comme un mélange d'eau et de matières solides, séparé par des procédés naturels ou artificiels des divers types d'eau qui le contiennent. Les boues sont issues du traitement des eaux usées domestiques ou industrielles. Elles sont constituées de matières minérales inertes, d'azote, de phosphore et de matières organiques. Selon le type de traitement des eaux usées, une station d'épuration peut produire, à l'origine, trois grandes catégories de boues : boues de traitement primaire, boues de traitement physico-chimiques et boues de traitement biologique. La

composition des boues varie en fonction de l'origine des eaux usées, de la période de l'année et du type de traitement et de conditionnement pratiqué dans la station d'épuration et des types de traitement mis en œuvre. Les boues résiduairees représentent avant tout une matière première composée de différents éléments (Matière organique, éléments fertilisants (N, P, K, Ca, etc.), d'éléments traces métalliques, d'éléments traces organiques et d'agents pathogènes) [1].



Figure III.7 : Boues d'épuration [49].

IV.2.2. Préparation de charbon actif :

Les boues d'épuration retenues après séchage et tamisage sont activées chimiquement par l'hydroxyde de potassium (KOH) comme agent d'activation grâce aux meilleures propriétés physico-chimiques et structurales des charbons actifs préparés par ce dernier. L'activation chimique des boues d'épuration est effectuée comme suit : boues d'épuration séchées a été imprégné dans une solution de KOH (3 M) avec un rapport de 1: 2 (boues d'épuration sèche : volume de KOH), puis on agite le mélange complètement et on laisse reposer pendant 24 h. Après décantation et séparation, le liquide surnageant est éliminé, puis l'échantillon a été séché à 105 °C pendant 24 h. Après activation chimique, L'échantillon résultant a ensuite été carbonisée. Une carbonisation à 750 °C a été réalisée dans un four à moufle (Controlab, TS 9021) pendant 2 h avec un taux de chauffage de 30 °C min⁻¹. Le matériau carbonisé obtenu a été refroidi à température ambiante dans un dessiccateur. Ensuite, il a été lavé avec une solution de HCl 0,1 M pour éliminer le reste éventuel de carbonisation et les restes de l'agent d'activation, suivie d'une filtration. Le charbon actif obtenu a été rincé avec de l'eau distillée pour éliminer tout l'acide libre jusqu'à neutralisation de l'eau de rinçage par vérification régulière du pH jusqu'à une valeur constante de pH. Puis, il a été séché à 105 °C pendant 24 h dans une étuve. Le charbon actif préparé a été conservé dans un dessiccateur jusqu'à caractérisation et utilisation. Les étapes de la préparation du charbon actif à partir des boues d'épuration sont présentées dans la figure ci-dessous. [1]

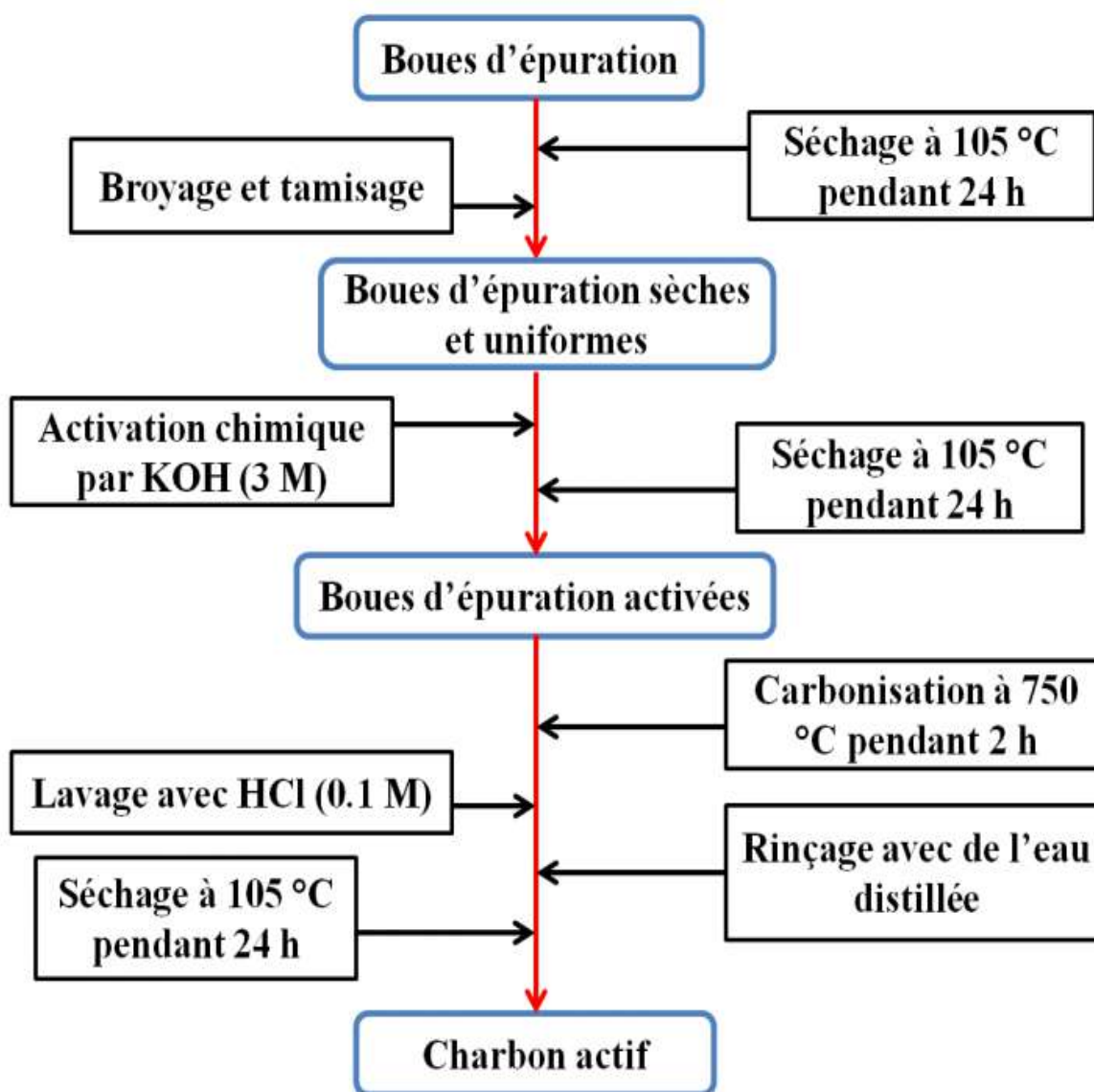


Figure III.8: Schéma synoptique de préparation du charbon actif à partir des boues d'épuration [1].

IV.2.3 Caractérisation du charbon active préparé :

Propriétés physicochimiques du produit élaboré le charbon actif sont présentés dans le tableau.

Tableau III -5 : Propriétés physico-chimiques du charbon actif. [50]

Paramètre	valeur
PH	6.96
Conductivité ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	236
Rendement	82.8

A. Effet de la dose d'adsorbant :

Les tests d'adsorption de Cu (II) sur le charbon actif a été réalisé à 25 ° C en faisant varier la quantité d'adsorbant de 0,2 à 10,0 g / L tandis que maintenir le volume de solutions métalliques constant à pH 6 a été utilisé pour les expériences d'adsorption et les résultats sont donnés sur **la figure III-8**, on note que, le taux d'élimination de l'ion Cu (II) augmentent progressivement avec l'augmentation dose d'adsorbant. Cette augmentation du taux d'élimination pourrait être due à disponibilité de plus de surface et de groupes fonctionnels. La dose d'adsorbant de 4 g/ L est considérée comme valeur d'équilibre et a été prise comme adsorbant optimal dose pour les expériences ultérieures.[50]

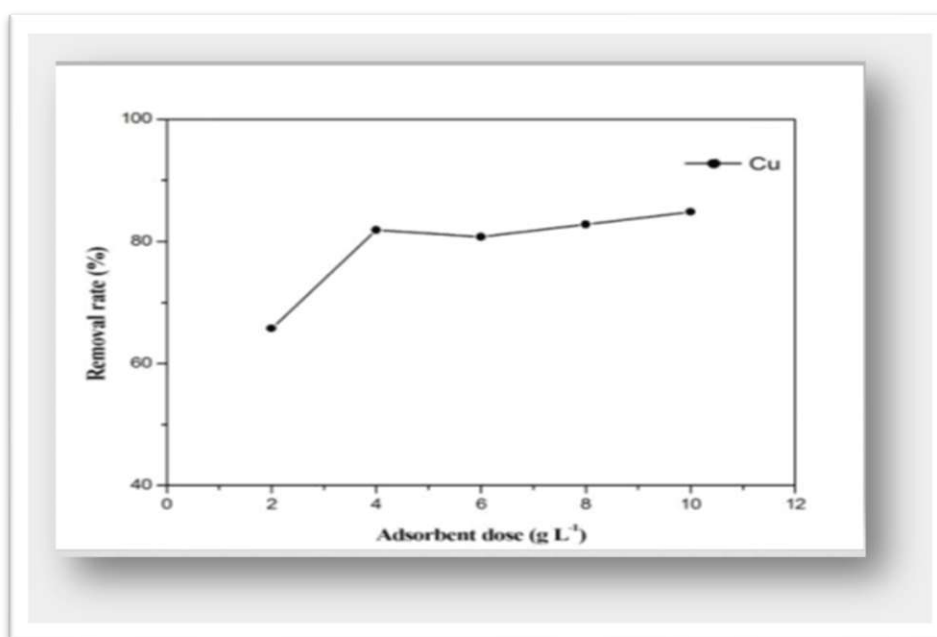


Figure III.9 : Effet de la dose d'adsorbant sur le taux d'élimination d'ions Cu (II) [50]

b. Effet de la concentration initiale de métal :

La figure suivante montre l'effet de la concentration initiale en métal de 10 à 50 mg / L sur l'adsorption de ions Cu (II) par adsorbant. Le taux d'élimination de Cu (II) a diminué avec l'augmentation de la concentration initiale. Et avec la concentration augmentée, l'efficacité diminuait[50]

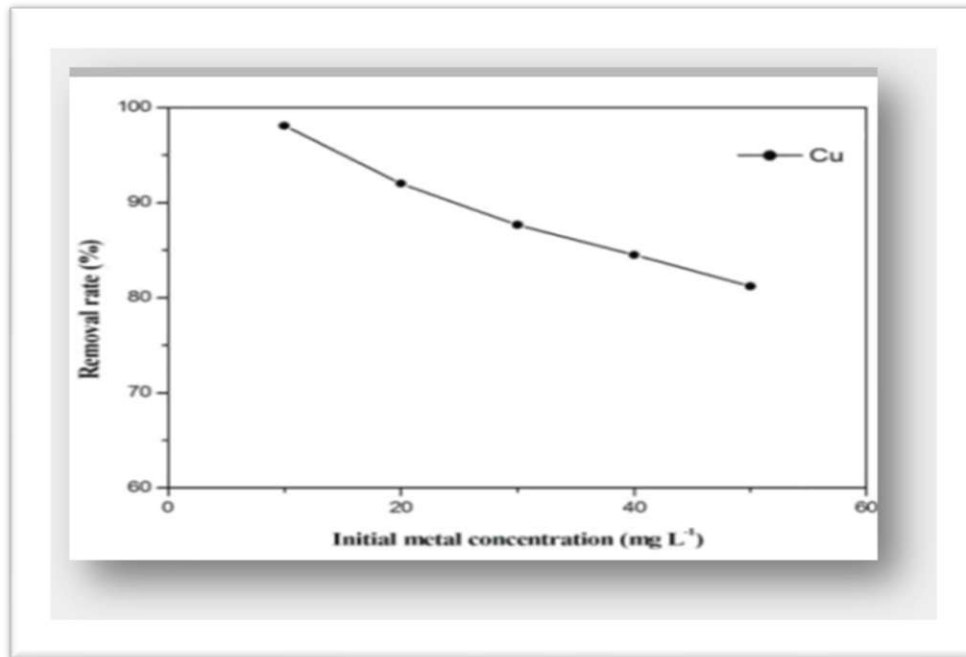


Figure III.10 : Effet de la concentration initiale sur le taux d'élimination des ions Cu (II) sur du charbon actif [50]

V. Conclusion :

Dans ce chapitre on a exposé des généralités sur le charbon actif et ces caractéristiques, et la méthode de la préparation et de l'activation. Afin d'étudier l'élimination des ions de cuivre, on a présenté l'efficacité de charbon actif préparé à partir de deux différentes biomasses (le bois de PTERYOKOTA MACROKARPA et la boue d'épuration des stations de traitement des eaux). Les résultats obtenus dans les deux travaux, montrent que : le taux d'élimination de l'ion Cu (II) est relativement proportionnel à l'augmentation de la dose d'adsorbant. La quantité et la nature d'adsorbant influencent la capacité de rétention des métaux en milieu aqueux. L'adsorption maximale des charbons utilisés est atteinte autour de 20g/L pour le charbon actif de bois Pteryogota Macrocarpa par contre, celle-ci est atteinte à 4 g/ L pour le charbon actif préparé à base des boues d'épuration.

Conclusion Générale



Conclusion Générale

La présence de métaux lourds a un impact dangereux pour l'écosystème, la santé de l'être humain, les animaux et les plantes, même à des concentrations très faibles. Cela nous conduit à chercher un moyen efficace pour traiter les effluents chargés par des ions de métaux lourds avant de les rejeter ou les réutiliser.

L'objectif de ce travail est de valoriser deux matières bio massique pour obtenir un charbon activé chimiquement avec (H_3PO_4 ; $ZnCl_2$; KOH) pour réduire la quantité des métaux lourds dans une solution aqueuse en suite nous avons étudié l'effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption.

D'après les résultats présentés par les deux références [48 , 50], on remarque que le charbon préparé par les boues d'épuration activé par KOH est le plus efficace, car le rendement obtenu est élevée dans une durée de contact réduite.

Les résultats montrent aussi que :

- L'adsorption maximale des charbons à base *Pteryogota Macrocarpa* est atteinte autour de 20g/L la dose du charbon. et une bonne adsorption pour $pH=3$.
- L'absorption du cuivre est influencée par la surface spécifique du charbon.
- Le taux d'élimination de cuivre augmente brusquement pour atteindre une valeur limite proche de 100 % après 25 minutes de traitement pour le charbon activé par chlorure de zinc (z600).
- La dose d'adsorbant de 4 g.L^{-1} est considérée comme valeur d'équilibre Pour l'adsorption sur le charbon à base des boues d'épuration

En conclusion nous pouvons dire que la biomasse utilisée, soit la *Pteryogota Macrocarpa* ou la boue d'activation est un adsorbant efficace pour l'élimination des ions de cuivre à partir des solutions aqueuses. Etant disponible à faible coût, il peut être utilisé comme un agent d'adsorption économique et rentable pour les effluents industriels sous réserve telle que la régénération de ces polluants.

Référence Bibliographique



- [1] KHELIFI Omar. Étude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration [**Thèse doctorat**]. Guelma : Université 8 Mai 1945 Guelma ;2018
- [2] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE. Indicateurs environnementaux pour l'agriculture. Suisse. 2001 ;3
- [3] https://www.notre-planete.info/environnement/pollution_air/ le 09/10/2020 à 12 :21 pm
- [4] https://trebla-mountain.pagesperso-orange.fr/page_sols/sols.htm le 09/10/2020 à 12:36
- [5] Emilian Koller. Traitement de pollutions industrielles. 2004.
- [6] <http://www.aps.dz/economie/93421-la-banque-mondiale-tire-la-sonnette-d-alarme-sur-la-pollution-de-l-eau> le 09/10/2020 à 12:42 pm
- [7] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE. Indicateurs environnementaux pour l'agriculture. Édition OCDE, Zurich, Suisse. 2001 ;3
- [8] Joel Graindorge, Eic Landot. La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités. Territorial Edition.2007.
- [9] Md. Tamez Uddin, Md. Akhtarul Islam, Shaheen Mahmud, Md. Rukanuzzaman. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. Journal of Hazardous Materials.2009; 164: 53–60.
- [10] Olivier Atteia . Chimie et pollution des eaux souterraines. Tec et Doc Lavoisier.2005.
- [11] Patrick L. Lead toxicity. Part II: The role of free radical damage and the use of antioxidants in the pathology and treatment of lead toxicity. Altern. Med.Rev. 2006;11: 114-127.
- [12] DEBICHE Yassine. Etude des élément trace métalliques Persistants dans les boues des stations d'épuration a boues activées. [**Mémoire master**]. École national supérieure d'hydraulique ARBAOUI Abdellah; 2014
- [13] Denkhaus E, Salnikow K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. Critical Reviews in Oncology–Hematology.2002; 42:35-56.
- [14] Cempel M., Nikel G. (2006). Ni: a review of its sources and environmental toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies* 15: 375-382.
- [15] Pan S.C., Lin C.C., Tseng D.H. (2003). Reusing sewage sludge ash as adsorbent for copper removal from wastewater. Resour. Conserv. Recycl.2006; 39(1): 79–90.
- [16] Larous S., Meniai A.H., Lehocine M.B. Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. Desalination . 2005 ; 185 : 483–490.
- [17] Fiche de synthèse sur la criticité des métaux - Le cuivre - Janvier 2018

- [18]_Nora SEDIRA., Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes [**mémoire Magister**] . Souk-Ahras : Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras ; 2013
- [19] <https://culturesciences.chimie.ens.fr/print/739?print=yes&nid=739> le 08/10/2020 à 02 :25 pm
- [20] Crini et Badot., P.M., Adsorption Processes and Pollution: Conventional and NonConventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters. In: Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon ;2010.
- [21] Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V., Appl. Surf. Sci .2000 ;167
- [22] ABOUZAIID A., Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile [**Thèse Doctorat**], Université Chouaib Doukkali, Maroc ; 2001.
- [22] Reddad Z., Gerente C., Andres Y., Le cloirec P Environ. Sci. Technol.2002 ; 36.
- [23] Neyens E., Baeyens J., Weemaes M., De heyder B., J. Hazard. Mat; 2003; 98.
- [24] Sreelatha G., Ageetha V., Parmar J., Padmaja P., Equilibrium and kinetic studies on reactive dye adsorption using palm shell powder and chitosan, J. Chem. Eng. 2011 ;56
- [25] BOUTARENE Habib. DJELLOULI Sabrina. Caractérisation et propriétés d'un adsorbant obtenu à partir de l'activation des boues d'épuration. [**Mémoire master**]. Saida : Université Dr Moulay Taher. Saida ; 2016
- [26]SID Nabila. Valorisation des déchets agro-alimentaire (cas des coquilles de noix et grains d'olive). [**Mémoire Master**]. Ouargla : Université Kasdi Merbah. Ouargla ; 2019
- [27] https://www.memoireonline.com/11/13/7701/m_L-utilisation-industrielle-du-charbon-actif4.html le 08/10/2020 à 03:14 pm
- [28] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite> le 08/10/2020 à 03 :19 pm
- [29] <https://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/argiles.htm> le 08/10/2020 à 03 :22 pm
- [30] <https://secrets-remedes-naturels.com/argile-illite/> le 08/10/2020 à 03 :25 pm
- [31] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Z%C3%A9olithe> le 08/10/2020 03 :29 pm
- [32] BENKHELLAT N. MANKOU N.E. Valorisation d'un déchet organique, le cas des noyaux de datte..[**Mémoire Master**] ;2018
- [33] <https://www.wikiwand.com/fr/Adsorption> le 08/10/2020 à 3:30 pm
- [34] BOUTADARA Khadidja . BEN ALI Lwiza. Valorisation des déchets ligno-cellulosiques, issus du palmier dattier, en charbon actif. [**Mémoire Master**]. Adrar : Université Adrar ;2017
- [35] AZIRI Sabrina. Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants. [**Mémoire Magister**].Tizi-Ouzou : Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou ; 2012

- [36]_BENAMRAOUI Faouzia. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture.[**Mémoire magister**] . Sétif : UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1. Université Ferhat Abbas Sétif ;2014
- [37]_GUESMIA Souad .L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite [**Mémoire Master**] . Biskra : Université Mohamed Khider Biskra ;2015
- [38] MECHERI Ghania . Préparation et caractérisation des charbons actifs à partir d'un bitume d'origine pétrolière. Activation par les hydroxydes. [**Mémoire Magister**]. Oum El bouaghi : Université Larbi Ben M'hidi Oum El bouaghi ;2010-2011
- [39] S.M. Manocha, Sadhana. Porous carbons , partd 1&2 2003 ; 28 :335-348.
- [40] <https://www.memoireonline.com/11/13/7701/L-utilisation-industrielle-du-charbon-actif.html>
Le 08/10/2020 à 2003
- [41]. YAHYAOUI. A., BOUKHLEF.S, and Z. SOUICI.Z, Etude de l'adsorption dans un système liquide solide. [**Mémoire Master**].Bejaia : Université Abderrahmane Mira Bejaia ; 2017
- [42] KARIMA L., Préparation et caractérisation de carbones activés à partir de mélanges de précurseurs lignocellulosiques. [**Thèse doctorat**].Mostaganem : Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem ;2018
- [43]. BENARIMA, A.E.H. and M.R. KOUADRI, Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs. [**Mémoire Master**]. Ouargla : Université Kasdi Merbah Ouargla ;2017
- [44] S. Bouranene, M. E. H. Samar, A. Abbaci, Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant membrane emulsion, Acta Chim. Slov. 50 2003; 663–675
- [45] https://fr.wikipedia.org/wiki/Pterygota_macrocarpa le 22:09:2020 à 01:34 Am
- [46]<https://prota4u.org/database/protav8.asp?fr=1&g=pe&p=Pterygota+macrocarpa+K.Schum>. Le 22:09:2020 à 01:36 Am
- [47] <https://www.alamy.com/stock-photo/pterygota.html> le 04:00 pm 08/10/2020
- [48] Yao Augustin YOBOUET , Kouassi Narcisse ABOUA , Kopoin ADOUBY, Kouassi Benjamin YAO. Élimination du plomb et du cuivre en solution aqueuse par des charbons à base de bois de Pterygota macrocarpa.2018 ;14(2) :38-47
- [49]https://www.google.com/search?q=boue+d%27%C3%A9puration&espv=2&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKewj_o77WtPvAhXC3YUKHZ3VDdQQ_AUoAXoECBUQAw#imgsrc=afKFAovnXW47eM 21 :09 :2020 à 00 :35 am

[50] Omar Khelifi, Ikram Mehrez, Maamar Younsi , Mouna Nacef1 , Abed Mohamed Affoune . Removal of inorganic water pollutants using adsorbent obtained from sewage sludge .2016