



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE 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 : Sciences et Technologie**

**Filière : Génie des procédés**

**Spécialité : Génie chimique**

**Présenté Par :**

**\*Beriala Bahria**

**\*Belhani Soumia**

**Thème :**

**Élimination des métaux lourds par  
l'utilisation d'un nano-adsorbant à base  
de la biomasse**

Soutenu virtuellement le :26/06/2021

**Devant le jury composé de :**

M<sup>me</sup> KATEB Lamia

M<sup>me</sup> BOUZIANE Khadidja

M<sup>elle</sup> AKCHICHE Zineb

MAA (UKM Ouargla)

MAA (UKM Ouargla)

MAA (UKM Ouargla)

Présidente

Examinatrice

Encadreur

**Année universitaire 2020/2021**

## Résumé

En raison des facteurs économiques, l'utilisation des nano-adsorbants à base de matériaux naturels plus efficaces et respectueux de l'environnement a un intérêt croissant. L'objectif de notre étude est la préparation des nano-composites magnétiques basé sur la biomasse qui est le déchet de dattes, et les appliqués dans l'adsorption des métaux lourds et on a choisi le Zn et le Pb comme modèles du polluants. Les expériences d'adsorption ont été effectuées en mode batch et ont montré que le taux d'adsorption dépend de différents paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale des solutions et le pH, ainsi que la température de carbonisation puisque le taux d'adsorption de charbon actif ferromagnétique carbonisé à 400°C était élevé dans tout les cas qu'à celle carbonisé à 700°C.

*Mots-clés* : Adsorption, nano-adsorbants, biomasse, métaux lourds, Zn, Pb

## ملخص

بسبب العوامل الاقتصادية ، أصبح استخدام الممتزات النانوية المصنوعة من المواد الطبيعية الفعالة و المتلائمة مع البيئة مهما بشكل متزايد . الهدف من دراستنا هو تحضير المركبات المغناطيسية النانوية بالاعتماد على الكتلة الحية المتمثلة في نفايات التمور وتطبيقها في امتزاز المعادن الثقيلة ، و قد اخترنا الزنك والرصاص كنماذج لملوثات. تم إجراء مجموعة من تجارب الامتزاز التي أظهرت أن معدل الامتزاز يعتمد على عوامل مختلفة مثل وقت التلامس والتركيز الأولي لل محلول ودرجة الحموضة وكذلك درجة حرارة التفحيم ، حيث كان معدل الامتصاص من طرف الكربون المغناطيسي الحديدي المنشط عند 400 درجة مئوية مرتفعًا على ذلك المنشط عند 700 درجة مئوية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الممتزات النانوية ، الكتلة الحية ، المعادن الثقيلة ، الزنك ، الرصاص.

## Abstract

Due to economic factors, there is growing interest in the use of nano-adsorbents based on more efficient and environmentally friendly natural materials. The objective of our study is the preparation of magnetic nano-composites based on biomass which is the date waste and applied in the adsorption of heavy metals and we have chosen Zn and Pb as models of the pollutants. The adsorption experiments were carried out in batch mode and showed that the adsorption rate depends on various parameters such as the contact time, the initial concentration of the solutions and the pH, as well as the carbonization temperature since the rate of d The adsorption of charred ferromagnetic activated carbon at 400 ° C was high in any case than that charred at 700 ° C.

Keywords: Adsorption, nano-adsorbents, biomass, heavy metals, Zn, Pb.

## **Remerciement**

Nous tiens tout d'abord à remercier Dieu de nos avoir donner la force, la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail, et de nos avoir entourer des nombreuses personnes qui nous ont aide tout au long de notre parcours.

Ce travail a été réalisé au centre de recherche scientifique sise à pole universitaire 03 l'université de KASDI MERBAH Ouargla, et au laboratoire de faculté des sciences appliquées.

Nous remercions respectueusement Monsieur S.SEGGAI, enseignant à l'UKMO pour leur proposition ce sujet.

Nous tient à exprimer notre gratitude à Madame Z.AKCHICHE, pour avoir encadrer et diriger ce travail.

Nos remerciements vont plus particulièrement et très sincèrement à l'ingénieur du laboratoire ASMA AYACHI OMAR pour ses aides et conseils tout le temps de notre travail, et tout les autres ingénieurs pour leurs aides.

Grand remerciement à tous l'équipe de CRAPC pour leur accueil et leur service.

Nous remercions Monsieur le Dr R.CHERRAYE et son équipe pour nous aident de rédiger le mémoire.

Nous remercions très sincèrement les membres de jury, ayant acceptés d'évalué ce travail.

Nous tiens à remercier tous les professeurs qui ont nous enseigné tout au long de nos années d'études.

Nous remercions toute notre familles, notre chère parents, notre frères, notre sœurs surtout Nesrine et Amina.

Enfin, nos sincères remerciements s'adressent à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail...

## Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents pour leur patience, leur soutien et leurs encouragements, que DIEU mes les gardent et les protègent

Mes sœurs : Nesrine, NourElhouda et son mari Med.Elhadi

Mes frères : Med.Nadir, AbdelBasset, Siradje Eddine, Nadjm Eddine,  
Thabet Med.Elkhamess

A la mémoire de mes grands parents que Dieu les accueille dans son  
vaste paradis

Toute ma famille

A ma famille scoute

Mon intime amie Wiam et sa famille

Ma binôme Soumia Belhani et sa famille

Mes chères copines : Kaouthar, Ahlem, Hana, Nadjet, Ichrak, Imane.

Mes camarades de l'université

Toutes les personnes qui me connaissent.

BAHRIA



## Dédicace

Je dédie ce travail et cet effort

que le dévot a donné à mon âme persévérante. Mon cher soutien ,  
mon père, BELHANI Ali

Mon cœur maman ALLAOUA Mofida

Et tous mes frères Hicham et sa femme Zahra , Yassine, Saïd et mes  
sœurs ma cher Amina ,

Nadia Maria, Chaïma, Ghezlan Anfal et Fatima wissal

Et mon fiancé Ahmed chaouki

À la famille d'ALLAOUA, et BELHANI s à tous mes amis et  
mes bien-aimés

À l'âme jumelle Rabab Ebtesam

Ma binôme Beriala Bahria

À mes membres bien-aimés du Comité de la chapelle pour les  
étudiantes Foi et Piété

À Meriem Halima, Zineb Ahlem Hana et la mariée Amel Hakima et  
Safa, mon amie Ikram Rania

A mes chers étudiants professeurs et personnel universitaire

A tous ceux qui croyaient en moi et croyaient en mes capacités

La liste ne suffit pas pour mentionner tout le monde Je suis  
reconnaissant à tout le monde pour vous Je dédie ce travail

**SOUMIA**

## Sommaire

Résumé.....	I
Abstract .....	I
<i>Remerciement</i> .....	II
Dédicaces .....	III
Sommaire .....	V
Liste des Tableaux .....	VIII
Liste des Figures .....	IX
Liste des Nomenclatures .....	1
INTRODUCTION GENERALE .....	1
Chapitre 1: Partie théorique .....	4
1.1 Généralités sur l'adsorption .....	4
1.1.1. Définition de l'adsorption :.....	4
1.1.2. Types d'adsorption : .....	4
1.1.2.1. Physisorption : .....	5
1.1.2.2. Chimi-sorption.....	5
1.1.3. Le mécanisme de l'adsorption .....	6
1.1.4. Les facteurs influençant sur l'adsorption .....	7
1.1.5. Classification des isothermes d'adsorption.....	8
1.1.6. Modèles d'isothermes d'adsorption .....	9
1.1.6.1. Isotherme de Langmuir .....	9
1.1.6.2. Isotherme de Freundlich .....	10
1.1.6.3. Isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) .....	10
1.2. Généralités sur le Charbon actif.....	11
1.2.1. Définition et origine de CA .....	11
1.2.2. Production de charbon actif.....	12
1.2.2.1. La carbonisation : .....	12
1.2.2.2. L'activation : .....	12
1.2.3. Les caractéristiques de CA.....	14
1.2.3.1. La forme.....	14
1.2.3.2. La porosité .....	14
1.2.3.3. La surface spécifique .....	15
1.2.3.4. Le volume poreux .....	15
1.2.4. Le charbon actif ferromagnétique.....	15

1.3.	Généralités sur les métaux lourds.....	16
1.3.1.	Sources des métaux lourds.....	17
1.3.1.1.	Sources naturelles .....	17
1.3.1.2.	Sources anthropogènes.....	17
1.3.2.	Définition des métaux lourds utilisés dans le travail (Pb et Zn): .....	18
1.3.2.1.	Le Plomb .....	18
1.3.2.2.	Le zinc .....	18
1.4.	Généralités sur la nanotechnologie .....	18
1.4.1.	Les nano-composites.....	19
1.4.1.1.	Classification des nano-composites .....	19
1.4.2.	Les nano-adsorbants .....	19
Chapitre 2: Partie expérimental.....		21
2.1.	Matériels et produits.....	22
2.2.	Mode opératoire .....	22
2.2.1.	Préparation de CAF.....	22
2.2.1.1.	L'activation .....	23
2.2.1.2.	La carbonisation .....	23
2.2.1.3.	La magnétisation .....	24
2.2.2.	Préparation des solutions de Zn et de Pb.....	27
2.2.3.	Application de CAF sur l'adsorption des métaux lourds (Pb et Zn).....	27
2.2.3.1.	Effet de temps de contact .....	27
2.2.3.2.	Effet de concentration.....	28
2.2.3.3.	Effet de pH.....	28
2.3.	Le rendement .....	28
2.3.1.	Le rendement de synthèse des charbons actifs préparés.....	28
2.4.	Détermination du taux d'adsorption.....	29
2.5.	Détermination de capacité d'adsorption .....	30
Chapitre 3: Résultats et discussion .....		32
3.1.	Etude de l'adsorption des métaux par les différents adsorbants: .....	32
3.1.1.	Variation du taux d'adsorption en fonction du temps de contact.....	32
3.1.2.	Variation du taux d'adsorption en fonction de la concentration initiale.....	34
3.1.3.	Influence de pH sur le taux d'adsorption .....	35
3.2.	La modélisation de Zn .....	36
3.2.1.	Modèle de Langmuir .....	36
3.2.2.	Modèle de Freundlich .....	39

3.2.3.	Cinétique du pseudo premier ordre.....	40
3.2.4.	Cinétique du pseudo-second ordre.....	42
3.3.	La modélisation de Pb .....	44
3.3.1.	Modèle de Langmuir .....	44
3.3.2.	Cinétique du pseudo premier ordre.....	48
3.3.3.	Cinétique du pseudo-second ordre.....	49
	Conclusion Générale.....	52
	Références .....	43



## Liste des Tableaux

Tableau I: Matériels et produits utilisés .....	22
Tableau II: Les rendements des charbons actifs obtenus .....	29
Tableau III: Variation du taux et la capacité d'adsorption de Zn par CAF <sub>400°C</sub> en fonction de la concentration initiale .....	34
Tableau IV: Variation du taux et la capacité d'adsorption de Zn par CAF <sub>700°C</sub> en fonction de la concentration initiale .....	34
Tableau V:Variation du taux et la capacité d'adsorption de Pb par CAF <sub>400°C</sub> en fonction de la concentration initiale .....	34
Tableau VI: Variation du taux et la capacité d'adsorption de Pb par CAF <sub>700°C</sub> en fonction de la concentration initiale .....	34
Tableau VII: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF <sub>400°C</sub> .....	37
Tableau VIII:Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF <sub>700°C</sub> .....	38
Tableau IX: Valeurs des constantes de l'isotherme de Langmuir .....	38
Tableau X:Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF <sub>400°C</sub> .....	39
Tableau XI: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF <sub>700°C</sub> .....	40
Tableau XII:Valeurs des constantes de l'isotherme de Freundlich .....	40
Tableau XIII: Cinétique du pseudo-premier ordre pour le CAF <sub>400°C</sub> .....	41
Tableau XIV:Cinétique du pseudo-premier ordre pour le CAF <sub>700°C</sub> .....	41
Tableau XV: Cinétique du pseudo-second ordre pour le CAF <sub>400°C</sub> .....	43
Tableau XVI:Cinétique du pseudo-second ordre pour le CAF <sub>700°C</sub> .....	43
Tableau XVII:Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF <sub>400°C</sub> .....	44
Tableau XVIII:Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF <sub>700°C</sub> .....	45
Tableau XIX:Valeurs des constantes de l'isotherme de Langmuir .....	46
Tableau XX: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF <sub>400°C</sub> .....	47
Tableau XXI: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF <sub>700°C</sub> .....	47
Tableau XXII:Valeurs des constantes de l'isotherme de Freundlich .....	48
Tableau XXIII:Cinétique du pseudo-premier ordre pour le CAF <sub>400°C</sub> .....	48
Tableau XXIV : Cinétique du pseudo-premier ordre pour le CAF <sub>700°C</sub> .....	49
Tableau XXV:Cinétique du pseudo-second ordre pour le CAF <sub>700°C</sub> .....	50

## Liste des Figures

Figure 1—1 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide .....	9
Figure 1—2 : Image représente les formes de charbon actif.....	14
Figure 1—3: Représentation schématique des catégories des pores.....	14
Figure 2—1 : La biomasse broyée .....	22
Figure 2—2 : La biomasse (déchets de datte) .....	22
Figure 2—3:Image MEB de la biomasse broyée.....	23
Figure 2—4:Image MEB de charbon actif carbonisé à 400°C.....	24
Figure 2—5:Image MEB de charbon actif carbonisé à 700°C.....	24
Figure 2—6:Spectroscopie IR de CA <sub>400°C</sub> .....	25
Figure 2—7:Spectroscopie IR de CA <sub>700°C</sub> .....	25
Figure 2—8:Image MEB de charbon actif ferromagnétique carbonisé à 700°C .....	26
Figure 2—9:Image MEB de charbon actif ferromagnétique carbonisé à 400°C .....	26
Figure 2—10:Image DRX de CAF <sub>400°C</sub> .....	26
Figure 2—11:Image DRX de CAF <sub>700°C</sub> .....	27
Figure 3—1:Variation du taux d'adsorption du Zn en fonction du temps de contact .....	33
Figure 3—2:Variation du taux d'adsorption de Pb en fonction de temps de contact .....	33
Figure 3—3:Variation de taux d'adsorption de Zn en fonction de pH .....	35
Figure 3—4:Variation de taux d'adsorption de Pb en fonction de pH .....	36
Figure 3—5:Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF <sub>400°C</sub> .....	37
Figure 3—6:Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF <sub>700°C</sub> .....	38
Figure 3—7: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF <sub>400°C</sub> .....	39
Figure 3—8:Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF <sub>700°C</sub> .....	40
Figure 3—9:Cinétique du pseudo-premier ordre pour le CAF <sub>400°C</sub> .....	41
Figure 3—10:Cinétique du pseudo-premier ordre pour le CAF <sub>700°C</sub> .....	42
Figure 3—11:Valeurs des constantes cinétiques du pseudo premier ordre.....	42
Figure 3—12:Cinétique du pseudo-second ordre pour le CAF <sub>400°C</sub> .....	43
Figure 3—13: Cinétique du pseudo-second ordre pour le CAF <sub>700°C</sub> .....	44
Figure 3—14: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF <sub>400°C</sub> .....	45
Figure 3—15:Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF <sub>700°C</sub> .....	46
Figure 3—16:Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF <sub>400°C</sub> .....	47
Figure 3—17:Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF <sub>700°C</sub> .....	48
Figure 3—18:Cinétique du pseudo-premier ordre pour le CAF <sub>400°C</sub> .....	48
Figure 3—19:Valeurs des constantes cinétiques du pseudo premier ordre.....	49
Figure 3—20:Cinétique du pseudo-second ordre pour le CAF <sub>400°C</sub> .....	49
Figure 3—21:Cinétique du pseudo-second ordre pour le CAF <sub>400°C</sub> .....	50
Figure 3—22:Cinétique du pseudo-second ordre pour le CAF <sub>700°C</sub> .....	50
Figure 3—23:Les valeurs des constantes du pseudo-second ordre.....	51

**Liste des Nomenclatures**

Symbole	Définition	Unité
<b>CA</b>	Charbon actif	
<b>CA<sub>400°C</sub></b>	Charbon actif carbonisé à 400°C	
<b>CA<sub>700°C</sub></b>	Charbon actif carbonisé à 700°C	
<b>CAF<sub>400°C</sub></b>	Charbon actif ferromagnétique carbonisé à 400°C	
<b>CAF<sub>700°C</sub></b>	Charbon actif ferromagnétique carbonisé à 700°C	
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentration initiale	(mg/L)
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentration à l'équilibre	(mg/L)
<b>t<sub>c</sub></b>	Temps de contact	(min)
<b>HCl</b>	Solution Chlorure de Hydrogène	
<b>NaOH</b>	Solution d'hydroxyde de sodium	
<b>Q<sub>e</sub></b>	La quantité adsorbée à l'équilibre (Capacité d'adsorption)	(mg/g)
<b>Q<sub>t</sub></b>	La quantité d'adsorbat adsorbée à l'instant t	(mg/g)
<b>Q<sub>max</sub></b>	La quantité maximale adsorbée	(mg/g)
<b>K</b>	La constante de vitesse	
<b>K<sub>L</sub></b>	La constante de Langmuir	
<b>K<sub>F</sub></b>	La constante de Freundlich	
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage	
<b>pH</b>	Potentiel d'hydrogène	
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X	
<b>IR</b>	Infra rouge	
<b>BET</b>	Brunaur-Emmett-Telle	
<b>UV-vis</b>	Ultra violet visible	

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques et autres, génèrent de grandes quantités de déchets sous forme liquide, solide et gazeuse. La plupart de ces déchets sont chargés de beaucoup de polluants et sont nuisibles à la santé humaine et à l'environnement.

La réglementation de la protection de l'environnement est très sévère dans ce sens et pénalise les unités qui sont sources de pollution. Le règlement impose aussi à tout intervenant de traiter ses déchets avant de les jeter à l'environnement.

Parmi les polluants les plus nuisibles, les métaux lourds prennent la première place, comme étant des produits très toxiques et représentant une vraie source de menace des êtres vivants, vu leurs graves conséquences sur la santé humaine et l'environnement.

Ces métaux, qui peuvent être présents dans tous les genres de pollution, notamment dans les effluents liquides. Leur concentration doit être contrôlée et ils doivent être éliminés ou réduits.

Parmi les procédés qui ont montré leur efficacité dans le domaine de réduction et de l'élimination des métaux lourds, l'adsorption. Il s'agit d'un phénomène de rétention du polluant à la surface d'un matériau. C'est un procédé simple, non coûteux, efficace et facilement réalisable.

Différents adsorbants sont utilisés pour éliminer les divers polluants, parmi lesquels on peut citer les plus classiques tel que les argiles naturelles qui sont de bons adsorbants en raison de leur grande capacité d'échange cationique, les zéolithes, de charge négative, celle-ci sont des aluminosilicates qui possèdent une grande porosité, le charbon actif qui est l'adsorbant le plus employé dans le traitement des eaux, cependant, il est coûteux à produire et à régénérer.

En raison des facteurs économiques et environnementaux, la notion d'adsorbant réutilisable et de régénération a gagné de l'importance [1], par la suite l'utilisation d'adsorbants à base de matériaux naturels tels que les bio-polymères (cellulose, agar-agar...) [2] et de nouveaux matériaux plus efficaces et respectueux de l'environnement, notamment les nanoparticules magnétiques, a suscité un intérêt croissant. La synthèse d'adsorbants à base de nanoparticules

## *INTRODUCTION GENERALE*

d'oxyde de fer est une voie prometteuse dans le domaine du traitement de l'eau du fait de leur forte affinité pour les polluants organiques et inorganiques et de leur super paramagnétisme [3].

Dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour la synthèse de charbon actif ferromagnétique et d'évaluer leur capacité d'adsorption vis-à-vis du Zn et du Pb pris comme modèle des métaux lourds. Ce nano-composite est obtenu par la combinaison des nanoparticules d'oxydes de fer avec le charbon actif préparé à base de la biomasse et en utilisant la méthode de Co-précipitation.

Ce manuscrit est composé de trois parties ; la première étant la partie théorique dans laquelle nous avons présenté certaines généralités sur l'adsorption ; le charbon actif ; les métaux lourds et sur la nanotechnologie.

La deuxième partie est consacrée à la partie expérimentale dont nous avons présenté les matériels, les produits et les méthodes utilisés ainsi que le mode opératoire suivi lors de la synthèse et l'application de l'adsorbant. De plus, une partie sur la détermination du rendement, le taux et la capacité d'adsorption.

Dans la dernière partie, nous avons présentés et discutés les résultats de notre étude.

# **Chapitre 01**

## **Partie théorique**

## **Chapitre 1:     Partie théorique**

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.

Ce chapitre présente quelques généralités sur l'adsorption, généralités sur le charbon actif et un aperçu général sur les métaux lourds ainsi que nanotechnologie.

### **1.1 Généralités sur l'adsorption**

#### ***1.1.1.     Définition de l'adsorption :***

L'adsorption est un phénomène physico-chimique inter facial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz. Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu.

L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention. (4)

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans l'environnement, elle peut être physique ou chimique.

#### ***1.1.2.     Types d'adsorption :***

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

*1.1.2.1. 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 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.

*1.1.2.2. Chimi-sorption*

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 chimi-sorption 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.

### **1.1.3. Le mécanisme de l'adsorption**

Le transfert de masse de l'adsorbat, de l'atmosphère gazeuse vers la surface ou dans la masse de l'adsorbant, passe par les étapes suivantes :

- Transfert par convection ou par diffusion (selon que la phase du milieu ambiant est en mouvement ou au repos) dans le milieu du fluide ambiant (transfert de masse externe).
- Transfert par diffusion, dans la couche limite, entre la phase ambiante et la surface extérieure de l'adsorbant.
- Transfert par diffusion dans les pores de l'adsorbant (transfert de masse interne).
- Transfert inter-phasique à la surface du système adsorbat-adsorbant.
- Transfert par diffusion dans la couche limite solide de la surface de l'adsorbant.
- Transfert par diffusion dans la masse de l'adsorbant.

Les deux premières étapes dépendent des caractéristiques hydrodynamiques du système (type d'appareil, vitesse), les suivantes étant fonction des constantes physiques de l'adsorbat (spécialement le coefficient de diffusion), de la nature chimique et de l'état physique de l'adsorbant.

#### **1.1.4. Les facteurs influençant sur l'adsorption**

##### **➤ Le pH**

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

##### **➤ Le temps de contact**

Il est important de tenir compte du temps nécessaire pour que l'équilibre adsorbant/solution soit atteint.

##### **➤ La température**

La quantité adsorbée à 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.

##### **➤ La concentration**

L'adsorption de substances ou ions accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel à cette concentration. Il se produit plus lentement.

##### **➤ La surface spécifique**

Pour un matériau donné, la propriété « d'adsorbant » est fortement liée à sa surface spécifique. Seuls ceux qui sont dotés d'une grande surface spécifique peuvent être utilisés comme adsorbants.

➤ **La taille des particules**

La diminution de la taille des particules d'un adsorbant induit une augmentation de la surface de contact avec les molécules de l'adsorbat, ceci entraîne une meilleure capacité d'adsorption tel est le cas des nanoparticules.

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

**1.1.5. Classification des isothermes d'adsorption**

Une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité de soluté adsorbé par unité de masse ( $Q_e$ ) en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté en solution.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et Coll en quatre types principaux :

- Les isothermes de types « S » s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- Les isothermes de type « L » (dites de Langmuir) se rencontrent dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- Les isothermes de type « H » (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- Les isothermes de type « C » s'observent lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

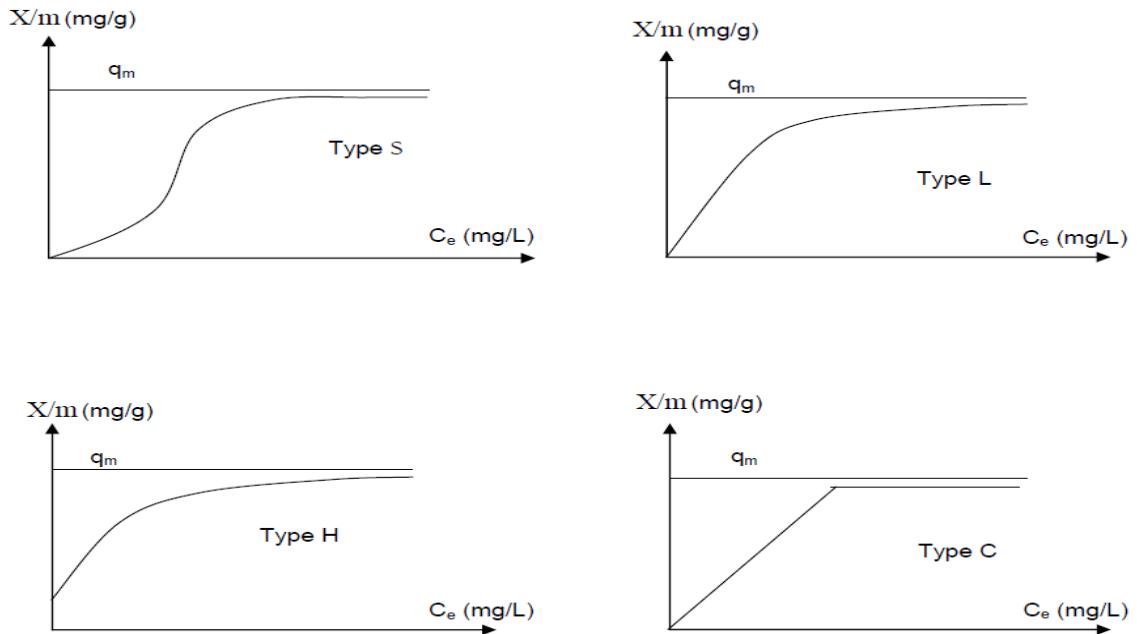


Figure 1—1 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide

### 1.1.6. Modèles d'isothermes d'adsorption

#### 1.1.6.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, son objectif est de décrire de façon simple la formation d'une monocouche d'un adsorbant sur une surface métallique.

Il se repose sur plusieurs hypothèses on peut les citer : [7]

- L'adsorption se produit uniquement en monocouche
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées
- Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

$Q_e$ : quantité de substance adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$Q_m$ : quantité maximum de substance adsorbée (mg/g)

$C_e$  : concentration de l'adsorbant à l'équilibre en (mg/L)

$K_L$  : constante d'équilibre de Langmuir

La linéarisation de cette équation donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + C_e \frac{1}{Q_m}$$

#### 1.1.6.2. Isotherme de Freundlich

Cette équation est parmi les isothermes les plus largement répandues pour la description de l'équilibre d'adsorption. Elle est capable de décrire l'adsorption des composés organiques et inorganiques sur une large variété d'adsorbants. Il est décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = K_F C_e^n$$

Avec :

$K_F$  et  $n$  sont des constantes de Freundlich

$Q_e$  et  $C_e$  étant respectivement la capacité d'adsorption et la concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre.

L'équation de Freundlich est cependant utile sous sa forme logarithmique, soit : [11]

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

#### 1.1.6.3. Isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T)

L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) proposée de Langmuir en 1938, a été conçu comme une extension de mécanisme d'adsorption de Langmuir à un nombre de couches pouvant aller jusqu'à l'infini.

Cette théorie admet la formation de multicouches d'adsorbat et rend compte également du phénomène de saturation. Elle repose sur les hypothèses suivantes :[8].[12]

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- Chaque site est indépendant des sites voisins
- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

Le modèle de BET fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de sa concentration  $C_s$  de saturation [8].

L'équation générale est représentée sous la forme suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{K C_e X_0}{(C_s - C_e) \left[ 1 + (K - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]}$$

$X_0$  : masse d'impuretés adsorbées par la première couche, par unité de masse d'adsorbant.

$C_s$  : Concentration de saturation.

$A$  : Constante déterminée empiriquement.

On peut écrire l'équation de la façon suivante :

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e) X/m} = \frac{1}{K X_0} + \frac{K - 1}{K X_0} \left( \frac{C_e}{C_s} \right)$$

## **1.2. Généralités sur le Charbon actif**

### **1.2.1. Définition et origine de CA**

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants.

L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération.

L'origine des charbons actifs est multiple, Ils sont préparés à partir des substances et de biomasse des matériaux contenant un fort pourcentage de carbone, comme les coques de grains, les déchets des palmiers, les noyaux des dattes, les coques de noix, les déchets de maïs qui coûtent moins chers que les charbons actifs issus de matières fossiles.

Les sous-produits agricoles de grains, les haricots, et le coton sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : cosse de riz et cosse de graines de soja, les noyaux d'abricots.

### **1.2.2. Production de charbon actif**

Le processus de production de CA comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique.

#### *1.2.2.1. La carbonisation :*

Elle est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé.

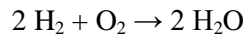
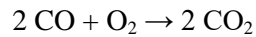
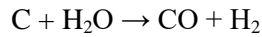
#### *1.2.2.2. L'activation :*

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation .Elle peut être réalisée par deux types :

#### **L'activation physique :**

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8 heures. L'activation physique consiste en une oxydation du carbonisât obtenu à haute température (750-1000°C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Ce

procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption, le carbone est consommé par les réactions : [15]



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

### **L'activation chimique :**

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence de catalyseurs d'oxydation : acide phosphorique, acide sulfurique, sulfure de potassium, chlorure de zinc (interdit pour les applications agroalimentaires), sels de cuivre, potasse ... Ces agents chimiques favorisent la déshydratation. Le matériau brut est imprégné de ces agents mis sous forme de pâte puis ce mélange est chauffé. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une méso porosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation chimique présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules.



### 1.2.3. Les caractéristiques de CA

#### 1.2.3.1. La forme

Les CA existent sous plusieurs formes : en grain, en poudre ou en bâtonnets. 55% de la production totale des charbons actifs commerciaux est sous forme pulvérulente, 35% sous forme granulaire et 10% sous forme de bâtonnets



Figure 1—2 : Image représente les formes de charbon actif

#### 1.2.3.2. La porosité

Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois types de porosité, selon la définition de l'IUPAC, la porosité est classifiée de la manière suivante :

- Micropores : largeur inférieure à 2 nm.
- Méso-pores : largeur entre 2nm et 50 nm.
- Macro-pores: largeur supérieure à 50 nm.

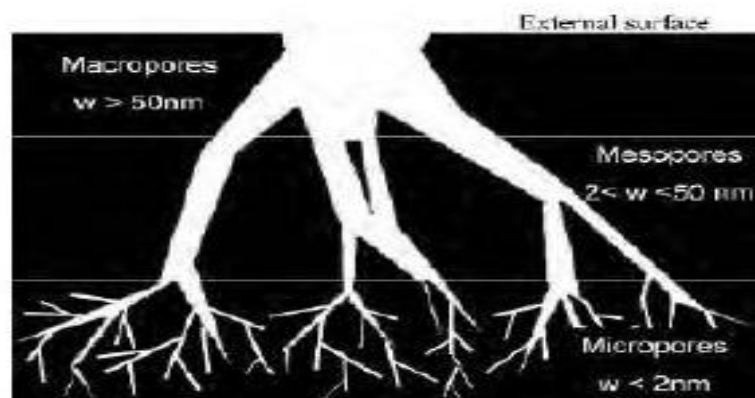


Figure 1—3: Représentation schématique des catégories des pores

*1.2.3.3. La surface spécifique*

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse, généralement exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Pour un charbon actif, cette aire spécifique est comprise entre 500 et 1500  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ce sont essentiellement les micro- et méso- pores qui créent de la surface. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante(5).

*1.2.3.4. Le volume poreux*

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert débouche à la surface du grain et est donc accessible au fluide. Ce volume poreux est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Il est habituellement exprimé en centimètres cube par gramme d'adsorbant(5)

***1.2.4. Le charbon actif ferromagnétique***

Le charbon actif est l'un des adsorbants le plus couramment utilisé en raison de sa surface spécifique élevée, de sa porosité, de sa résilience chimique et de sa stabilité thermique. Cependant, le charbon actif utilisé souffre souvent de sérieux problèmes de séparation dans les processus en phase liquide-solide. La technologie magnétique permet de séparer et récupérer efficacement le charbon actif épuisé par un simple processus magnétique. Au cours des dernières années, la préparation et l'application du charbon actif magnétique ont fait l'objet d'une attention de plus en plus grande.

Il existe plusieurs travaux qui ont été réalisés pour fabriquer des charbons actifs magnétisés que cela soit en une seule ou deux étapes. Ce qui dénote l'importance de ce type de matériau. Ils ont servi à éliminer des polluants de différentes origines et ont également facilité la séparation des deux phases solide/liquide

- G. Z. Kyzas et al, ont préparé un charbon actif magnétique. Dans leur étude, l'imprégnation du charbon actif avec de la magnétite a été réalisée par Coprécipitation des deux sels de fer ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) sur un charbon actif commercial obtenu à base de coquille de noix de coco à savoir S208, produit par Calgon Carbon Corporation. L'évaluation de la capacité d'adsorption de ce matériau a

été examinée en utilisant le colorant anionique Réactive Black 5 comme modèle de colorant polluant. L'adsorption de colorant la plus élevée a été observée à pH 10.

- S. Zhang et al, ont préparé un charbon actif magnétisé en une seule étape. Le charbon est préparé à partir d'écorce d'arachide imprégné par un mélange de  $K_2CO_3$  et de  $Fe_3O_4$  en solution aqueuse. Le matériau imprégné, est séché puis pyrolysé à des températures allant de 650 à 800°C. Les charbons magnétisés obtenus présentaient une grande surface avec une combinaison de micropores, méso-pores et macro-pores.
- I. Shah et al, ont réalisé une synthèse de matériaux carbonés imprégnés de fer. Cet article met en évidence l'effet de l'imprégnation du fer et de l'oxydation de surface sur les caractéristiques physico-chimiques des matériaux carbonés imprégnés de fer. Le charbon obtenu a été utilisé pour éliminer un colorant : le bleu de méthylène. L'augmentation des fonctionnalités de surface et du diamètre des pores (3,51-5,49 nm) des matériaux carbonés imprégnés de fer a été observée avec l'augmentation des teneurs en fer et l'oxydation superficielle. L'amélioration de la porosité et des groupes fonctionnels de surface est considérée comme idéale pour l'élimination des polluants avec des dimensions moléculaires dont les diamètres est de l'ordre de micro et méso.

### **1.3. Généralités sur les métaux lourds**

Les métaux lourds peuvent être également définis comme tout métal ayant une densité supérieure à 5, 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.

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. il faut avoir présent à l'esprit que les métaux se retrouvent dans notre environnement quotidien sous formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité).

En effet, à côté des formes minérales les plus simples (exemple :  $Pb^{2+}$ ), 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 complication 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 .

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).

### **1.3.1. Sources des métaux lourds**

#### *1.3.1.1. Sources naturelles*

Les sources naturelle des métaux lourds sont diverse telles que, l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses mais sporadiques dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma. Compte tenu de la toxicité des métaux lourds, il importe d'en connaître la source et de savoir ce qu'ils deviennent dans l'environnement.

#### *1.3.1.2. Sources anthropogènes*

- Effluents d'extractions minières.
- Effluents industriels.
- Effluents domestiques et ruissellements orageux urbains.
- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides.
- Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple métaux contenus dans les pesticides.
- Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles.
- Activités pétrochimiques.

**1.3.2. Définition des métaux lourds utilisés dans le travail (Pb et Zn):**

*1.3.2.1. Le Plomb*

Le plomb est connu depuis la haute antiquité, Il vient du latin Plumbum signifiant liquide argenté. C'est un métal bleuté brillant, très mou, très malléable et ductile. Il ternit au contact de l'air humide, ne réagit ni avec l'oxygène, ni avec l'eau et il est attaqué par l'acide nitrique, Ses composés sont toxiques par inhalation ou ingestion, Les effets sont cumulatifs, On le trouve principalement dans des minerais comme la galène et le sulfure de plomb (PbS).

*1.3.2.2. Le zinc*

Est un métal moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. Son état d'oxydation est (+2). Le nom dérive du mot Zinc en ancien allemand, ce qui signifie pointe acérée ou dent, lié à l'apparence du zinc refroidi dans un récipient de coulée. Exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable.

**1.4. Généralités sur la nanotechnologie**

La nanotechnologie joue un rôle important dans les pratiques environnementales actuelles pour l'assainissement des contaminants dans l'environnement. Elle a été utilisée dans différentes applications de la science et de la technologie telles que les secteurs traitant de l'énergie [13], des procédés industriels, des capteurs [14] et plus largement pour les applications environnementales.

Des approches basées sur la nanotechnologie se sont développées méthodes et matériaux efficaces pour la solution de nombreux problèmes difficiles qui n'ont pas été résolus avec l'aide des technologies antérieures et des méthodes conventionnelles. Il nécessite une combinaison de nanomatériaux, de nano-composites et des matériaux naturels pour une méthode de traitement bénéfique et efficace pour la décontamination de l'eau [13].

De ces dernières années, différentes nanotechnologies ont été utilisées pour le traitement des eaux usées et la gestion de leurs sources. Les matériaux nanostructures sont le composant principal de la nanotechnologie.

### **1.4.1. Les nano-composites**

Dans les nano-composites, une des phases est en nanomètre gamme ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) et ils diffèrent de conventionnels composite avec une structure microscopique, en raison de leur petite taille et l'augmentation du rapport surface/volume [16, 11].

Les nano-composites ont été définis par divers scientifiques comme :

- Les nano-composites sont des « produits à l'échelle nanométrique propriétés qui améliore la qualité macroscopique de matériel » [17].
- Nano-composites en tant que matériau multiphasique solide, où l'une des phases est une propriété à 1, 2 et 3 dimensions avec une plage nanométrique (100 nm) ayant des propriétés électriques, thermiques, optiques, mécaniques, électrochimiques et catalytiques qualités et variera nettement du composant matériaux [18].

#### *1.4.1.1. Classification des nano-composites*

Les nano-composites peuvent être classés en fonction de leurs différences de structure et de matrice, dans trois classes différentes :

- 1) Nano-composite à base de métal
- 2) Nano-composite à base de polymère (PBNC)
- 3) Nano-composite à base de céramique (CBNC)

### **1.4.2. Les nano-adsorbants**

Les nano-adsorbants sont les unités fonctionnelles de la nanoscience pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques.

Le nano-adsorbant contient une grande capacité d'élimination des contaminants par adsorption [17]. Les nano-adsorbants ont fait leurs preuves un énorme potentiel pour la dépollution des polluants airs et eaux usées [20]. Le nano-adsorbant offre un champ d'excellents matériaux de sorption pour les applications environnementales.

# **Chapitre 02**

## **Partie expérimental**

### Chapitre 2: Partie expérimental

Ce chapitre a consisté en la préparation de nano-adsorbant qui est le charbon actif ferromagnétique et le appliqué sur l'adsorption du Zn et Pb qui ont choisis comme polluants modèle afin d'évaluer l'effet des nanoparticules sur l'adsorption des métaux lourds.

Les expériences menées ont porté principalement sur :

- La préparation des adsorbants CAF<sub>400°C</sub> et CAF<sub>700°C</sub>.
- La caractérisation des adsorbants.
- La préparation des solutions du Zn et Pb.
- L'application de l'adsorption.
- Evaluation du taux et la capacité d'adsorption en faisant varier le temps de contact, les concentrations initiale et le pH

Les adsorbants ont été caractérisés par trois méthodes :

- Microscopie électronique à balayage (MEB) : Les images ont été réalisées au laboratoire de CRAPC de l'UKMO.
- Spectroscopie Infrarouge IR : Les images ont été réalisées au laboratoire de physique
- Diffraction de Rayon X (DRX) : Les images ont été réalisées au Laboratoire Géologie du Sahara de l'UKMO



### 2.1. Matériels et produits

les matériels	Les produits	Les méthodes
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Balance de type OHAUS</li> <li>○ Etuve</li> <li>○ Broyeur(robot)</li> <li>○ Creusets à percalines</li> <li>○ Four à moufle</li> <li>○ Agitateurs magnétiques</li> <li>○ Barreau magnétiques, aimant</li> <li>○ Système Büchner</li> <li>○ Chronomètre</li> <li>○ Multi paramètres (pour mesure le pH)</li> <li>○ Spectrophotométrie UV-vis de marque HANNA. HI 9829</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Déchets de datte</li> <li>○ Acide phosphorique <math>H_3PO_4</math></li> <li>○ L'eau déminéralisée</li> <li>○ <math>Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O</math></li> <li>○ <math>Fe SO_4 \cdot 7H_2O</math></li> <li>○ <math>Pb(NO_3)_2</math></li> <li>○ <math>Zn(SO_4) \cdot 7H_2O</math></li> <li>○ HCl (concentrée)</li> <li>○ NaOH (concentrée)</li> <li>○ Les réactifs de Zn(LCK360) et Pb(LCK306)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Système de Büchner</li> <li>○ MEB</li> <li>○ DRX</li> <li>○ IR</li> </ul>

Tableau I: Matériels et produits utilisés

### 2.2. Mode opératoire

#### 2.2.1. Préparation de CAF

Le charbon actif ferromagnétique préparé en laboratoire a été fabriqué à partir de la biomasse qui a été le déchet de datte (Hchef) provenant d'Ouargla. Cette dernière a été lavée, séchée puis broyée pour faciliter et optimiser la carbonisation (voir



Figure 2—2 : La biomasse (déchets de datte)

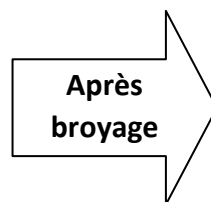


Figure 2—1 : La biomasse broyée

## Chapitre 2 : Partie expérimental

Afin d'avoir la morphologie de la biomasse, une caractérisation a été faite par la microscopie électronique à balayage (MEB) qui a donné l'image suivant :

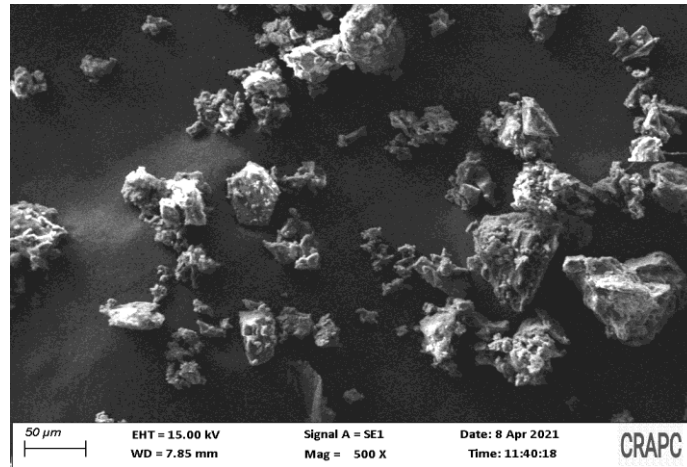


Figure 2—3:Image MEB de la biomasse broyée

Le processus de préparation de CAF comporte trois étapes : L'activation (activation chimique), la carbonisation et la magnétisation.

### 2.2.1.1. *L'activation*

Le charbon préparé en laboratoire en utilisant le déchet de datte a été activé chimiquement avec de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  selon les étapes suivantes :

- On a mesuré 100 g de la biomasse en utilisant la balance, puis on la met dans un récipient de verre.
- On a ajouté la solution préparée d'acide phosphorique  $H_3PO_4$  (0.1M), jusqu'à on a obtenu une pâte, et on a la met dans l'étuve maintenu à  $110^\circ C$  pendant 4h.

### 2.2.1.2. *La carbonisation*

- On a fait le broyage de la pâte séchée, puis on a le met dans un four à moufle sous la température  $400^\circ C$  et durant 1h.

Les étapes d'activation et de carbonisation ont été répétées pour le deuxième échantillon avec le changement de température de carbonisation ( $700^\circ C$ ).

## Chapitre 2 : Partie expérimental

### 2.2.1.3. La magnétisation

- 150 ml d'eau déminéralisé a été met dans un bécher de 500ml et sous agitation (800tr/min).
- On a ajouté 4.17g de  $\text{FeSO}_4$  (15mmol) et 5g de  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  (15mmol).
- Après 5min de l'agitation on a ajouté 4.58g de charbon actif, et on a la laisser 1h sous température ambiante. Un précipité noir se forme.
- Pendant les derniers 15min on a ajouté des gouttes de solution de NaOH saturé (5M).
- On a fait la filtration par le système de Büchner ainsi que lavage de produit et on a le met dans l'étuve pendant 24h et 110°C.

**Remarque :** les étapes sont faites deux fois, l'une pour l'échantillon de CA carbonisé à 400°C et l'autre pour l'échantillon de CA carbonisé à 700°C.

A ce point, le charbon actif ferromagnétique devient prêt et les images suivantes représentent les caractérisations de charbon actif (400°C, 700°C) et le charbon actif ferromagnétique (400°C, 700°C)

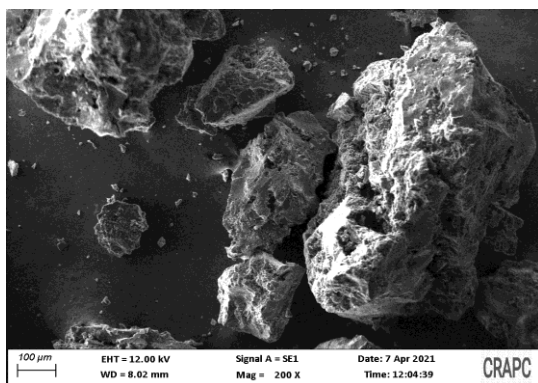


Figure 2—4:Image MEB de charbon actif carbonisé à 400°C

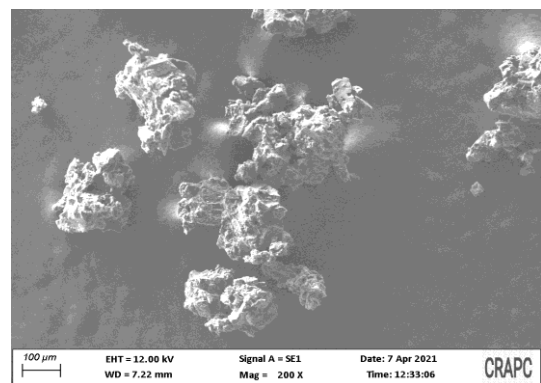


Figure 2—5:Image MEB de charbon actif carbonisé à 700°C

## Chapitre 2 : Partie expérimental

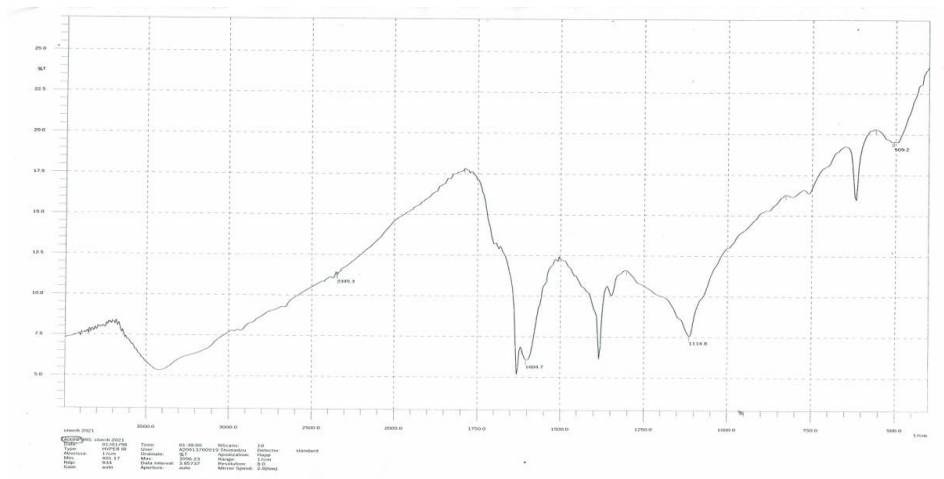


Figure 2—6: Spectroscopie IR de CA<sub>400°C</sub>

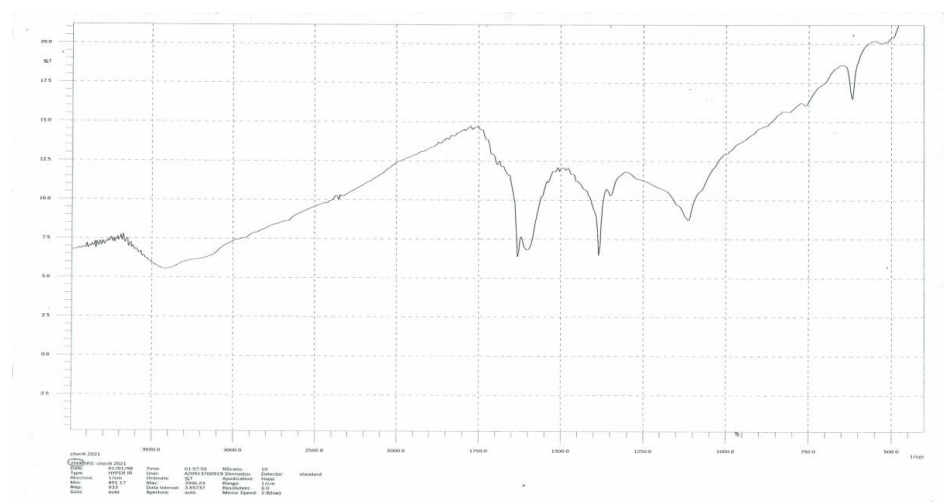


Figure 2—7: Spectroscopie IR de CA<sub>700°C</sub>

## Chapitre 2 : Partie expérimental

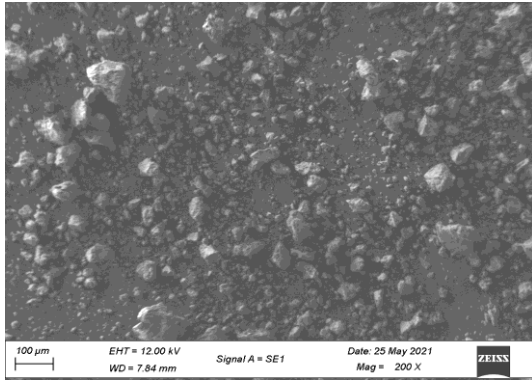


Figure 2—9:Image MEB de charbon actif ferromagnétique carbonisé à 400°C

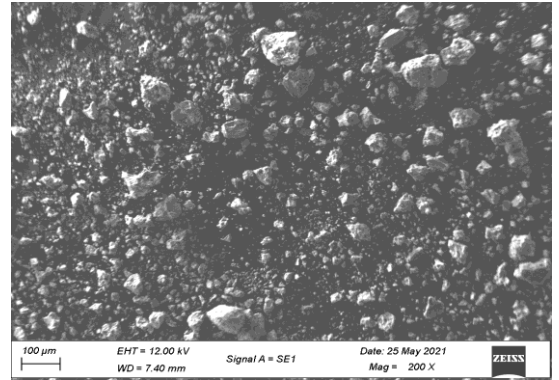


Figure 2—8:Image MEB de charbon actif ferromagnétique carbonisé à 700°C

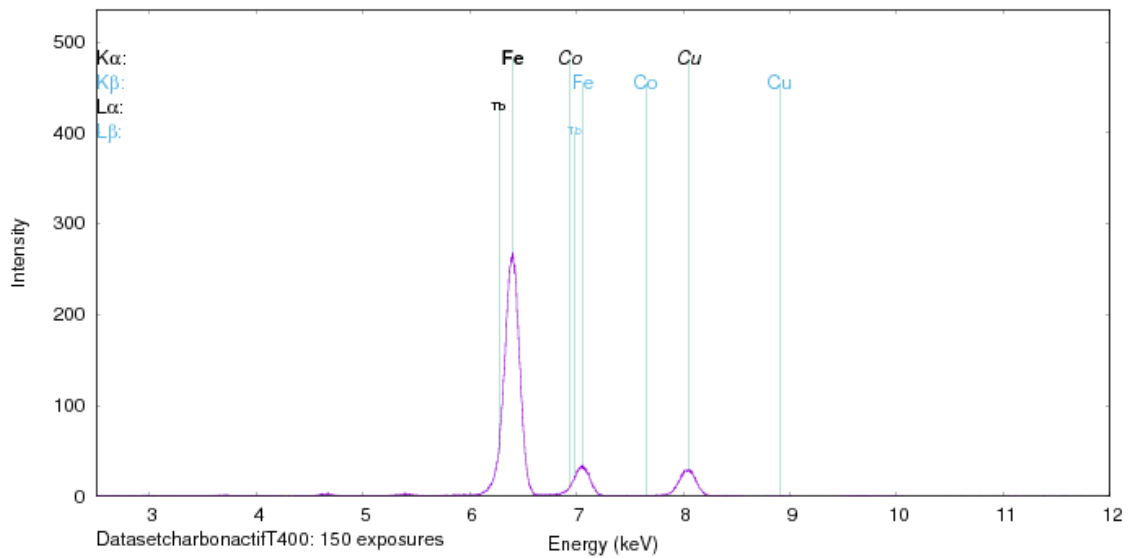


Figure 2—10:Image DRX de CAF<sub>400°C</sub>

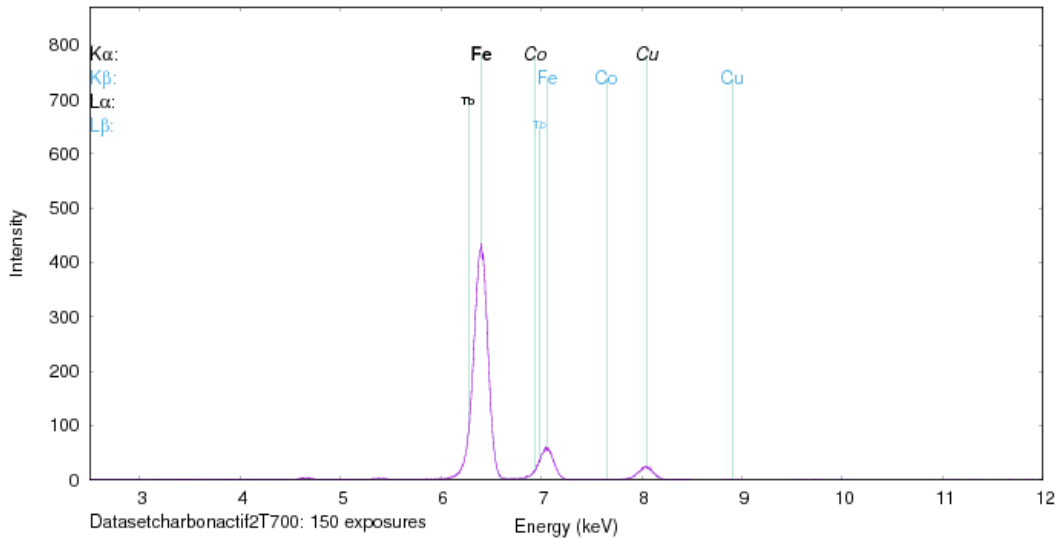


Figure 2—11:Image DRX de CAF<sub>700°C</sub>

### 2.2.2. Préparation des solutions de Zn et de Pb

- Pour chaque métal on a mesuré 2g et on a le met dans 100ml d'eau déminéralisé.
- On a fait la dilution pour obtenir des solutions de différentes concentrations.

### 2.2.3. Application de CAF sur l'adsorption des métaux lourds (Pb et Zn)

Une étude sur l'adsorption des métaux lourds (Pb et Zn) par le nano-adsorbant (charbon actif ferromagnétique) a été effectuée en faisant varier certains paramètres qui sont : le temps de contact, 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 de CAF. Le volume de la solution a été maintenu constant pour toutes les expériences à 50mL.

#### 2.2.3.1. Effet de temps de contact

Pour cette étude on a fixée la concentration à 2mg/L pour le Zn et 1mg/L pour le Pb, la masse de l'adsorbant a été 0.2g et on a fait varier le temps de contact. Après chaque temps, 15 mL des solutions a été prélevé et filtré afin de mesurer l'absorbance.

## Chapitre 2 : Partie expérimental

### 2.2.3.2. *Effet de concentration*

Les expériences sont réalisées dans les mêmes conditions en faisant varier les concentrations initiales.

- Pour le métal de Zn on a préparé des solutions de concentrations : (0.5mg/L ; 2mg/L ; 4mg/L)
- Pour le métal de Pb on a préparé des solutions de concentrations : (0.5mg/L ; 1mg/L ; 1.5mg/L)
- Les solutions sont mises en contact avec l'adsorbant (CAF<sub>400°C</sub>, CAF<sub>700°C</sub>) après avoir fixé sa masse m=0.2g, et sont mises sous agitation magnétique.
- Après 30 min de l'agitation on a prélevé 15ml de chaque solution et on a les filtrés afin de mesurer l'absorbance par la spectrophotométrie UV-vis.

### 2.2.3.3. *Effet de pH*

Dans cette étude on a fait varier le pH des solutions on ajoutant 1mL de NaOH (concentrée) pour un milieu basique et 1mL de HCl (concentrée) pour un milieu acide.

Les solutions sont mises sous agitation magnétique, après un t<sub>c</sub>=30min on a prélevé 15mL de chaque solution et on a les filtrés afin de mesurer l'absorbance par la spectrophotométrie UV-vis.

## 2.3. Le rendement

### 2.3.1. *Le rendement de synthèse des charbons actifs préparés*

Le rendement de synthèse des charbons actifs est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu (W<sub>f</sub>) à celui du déchet de datte (W<sub>0</sub>) [3]:

$$R = \frac{W_f}{W_0} \times 100$$

Le tableau suivant présente les résultats des rendements des charbons actifs obtenus :

## Chapitre 2 : Partie expérimental

	CA <sub>400°C</sub>	CA <sub>700°C</sub>
W <sub>0</sub> (g)	100	100
W <sub>f</sub> (g)	63.1	49.2
R%	63.1	49.2

Tableau II: Les rendements des charbons actifs obtenus

### 2.4. Détermination du taux d'adsorption

L'estimation de taux d'adsorption se détermine avec la loi de Beer-Lambert :

$$A = C \times L \times \varepsilon$$

Avec :

A : Absorbance à la longueur d'onde.

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)

L : longueur de la cuve (cm)

C : concentration de la solution analysée (mol/L)

Le taux d'adsorption (A%) est calculé par la relation suivante :

$$A(\%) = \frac{(C_0 \times L \times \varepsilon) - (C_f \times L \times \varepsilon)}{C_0 \times L \times \varepsilon}$$

A% : taux d'adsorption.

C<sub>0</sub> : la concentration initiale.

C<sub>f</sub> : la concentration finale.



### 2.5. Détermination de capacité d'adsorption

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau, noté  $Q_e$  et exprimée en mg de métal/g d'adsorbant, elle est définie par la formule suivante (1) :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V$$

Avec :

$Q_t$  : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

$C_0$  : Concentration initiale en polluant (mg/L)

$C_t$  : Concentration en polluant à l'instant t (mg/L)

$V$  : Volume de la solution traitée (L)

$m$  : masse d'adsorbant introduite en solution (g)

# **Chapitre 03**

## **Résultats et discussion**

## Chapitre 03 : Résultats et discussion

### Chapitre 3: Résultats et discussion

Lors de ce travail, une étude de l'adsorption des métaux lourds sur l'adsorbant(CAF) a été conduite dans des conditions très variées. Rappelons que notre objectif est de contribuer à la recherche de nanomatériaux pour le traitement des eaux polluées. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'une étude qui a pour but de l'évaluation de la capacité et le taux d'adsorption de CAF. Nous avons utilisé le Zn et le Pb comme polluant modèle. Pour mener notre étude nous avons réalisée des tests sur l'opération d'adsorption tels que l'effet de concentration, l'effet de temps de contact et l'effet de pH pour situer l'efficacité de notre adsorbant.

Ce chapitre est subdivisé en deux parties : la première est consacrée au traitement et à l'interprétation des résultats de l'adsorption de Zn ainsi que sa modélisation, et l'autre partie étudie le Pb.

#### 3.1. Etude de l'adsorption des métaux par les différents adsorbants:

##### 3.1.1. *Variation du taux d'adsorption en fonction du temps de contact*

Le temps d'équilibre est très important pour l'étude de l'adsorption en mode batch. . A l'équilibre la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption. La variation de la concentration de l'adsorbat dans la solution est alors négligeable(1) l'estimation du temps d'équilibre pour l'adsorption du Zn et de Pb ont été faite à partir des courbes qui représentent la variation du taux d'adsorption en fonction du temps de contact.

Les conditions fixées pour cette étude sont : La masse d'adsorbant =0.2g ; le volume de la solution = 50mL ; les concentrations initiales des solutions du Zn et Pb sont respectivement 2mg/Let 1mg/L à la température ambiante.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes :

## Chapitre 03 : Résultats et discussion

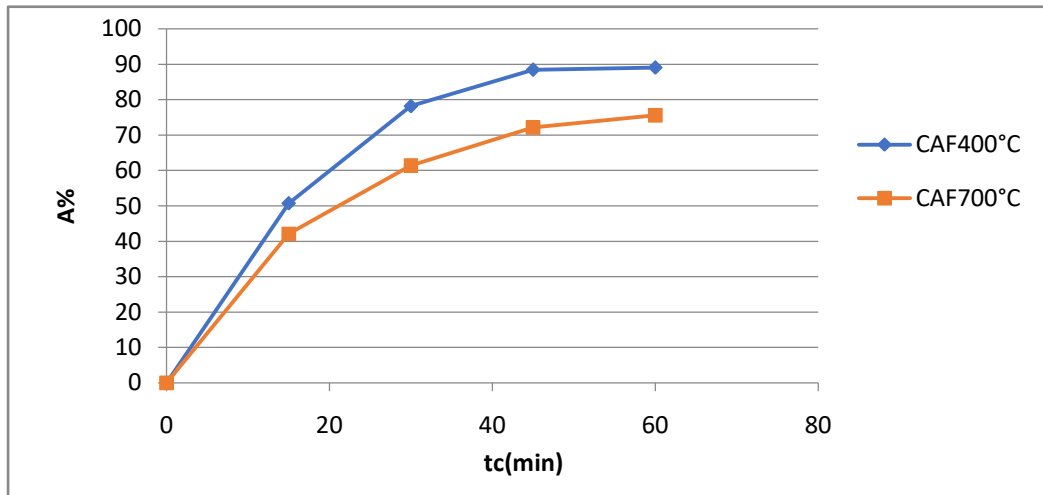


Figure 3—1:Variation du taux d'adsorption du Zn en fonction du temps de contact

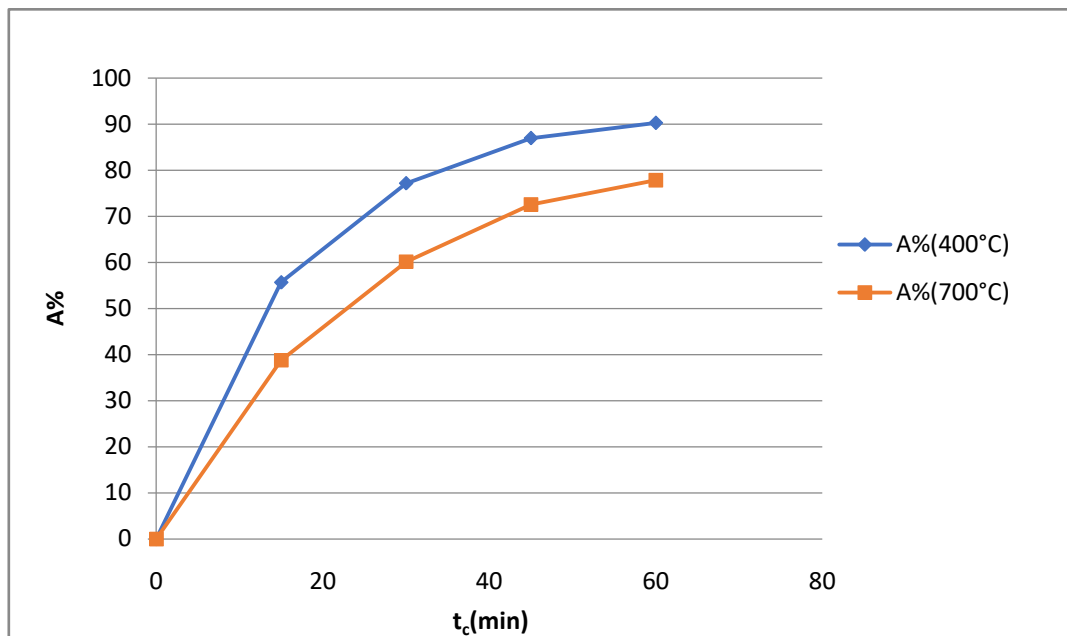


Figure 3—2:Variation du taux d'adsorption de Pb en fonction de temps de contact

On remarque que l'équilibre est atteint rapidement au bout de 45 min pour les deux métaux par les deux adsorbants, ce qui peut être expliqué par la présence de sites actifs à la surface, ceci est prévisible vu la nature nanométrique du matériau (1) le taux d'adsorption de Zn est avoisine le 89.1% dans le cas du CAF<sub>400°C</sub> ce qui confirme sa grande capacité par rapport le CAF<sub>700°C</sub> qui atteint 75.6%.Et pour le Pb il atteint 90.3% dans le cas de CAF<sub>400°C</sub> et 77.9% dans le cas de CAF<sub>700°C</sub>.

## Chapitre 03 : Résultats et discussion

### 3.1.2. Variation du taux d'adsorption en fonction de la concentration initiale

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de rétention du support solide ; à cet effet, nous avons évalué son effet sur le taux et la capacité d'adsorption en prenant comme concentrations initiales : (0.5mg/L ; 2mg/L ; 4mg/L) pour le Zn, et de (0.5mg/L ; 1mg/L ; 1.5mg/L) pour le Pb. Les conditions fixées pour cette étude sont la masse d'adsorbant est de 0.2g, un volume de 50mL et à température ambiante.

Les résultats obtenus sont représentés sur les tableaux suivants :

C <sub>0</sub> (mg/L)	0.5	2	4
A%	65.6	78.2	86.7
Q <sub>e</sub> (mg/g)	0.082	0.391	0.867

Tableau III: Variation du taux et la capacité d'adsorption de Zn par CAF<sub>400°C</sub> en fonction de la concentration initiale

C <sub>0</sub> (mg/L)	0.5	2	4
A%	43.8	61.4	71.1
Q <sub>e</sub> (mg/g)	0.054	0.307	0.711

Tableau IV: Variation du taux et la capacité d'adsorption de Zn par CAF<sub>700°C</sub> en fonction de la concentration initiale

C <sub>0</sub> (mg/L)	0.5	1	1.5
A%	74	77.2	83.66
Q <sub>e</sub> (mg/g)	0.092	0.193	0.313

Tableau V: Variation du taux et la capacité d'adsorption de Pb par CAF<sub>400°C</sub> en fonction de la concentration initiale

C <sub>0</sub> (mg/L)	0.5	1	1.5
A%	57.8	60.2	71.93
Q <sub>e</sub> (mg/g)	0.072	0.150	0.269

Tableau VI: Variation du taux et la capacité d'adsorption de Pb par CAF<sub>700°C</sub> en fonction de la concentration initiale

Le taux et la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale de l'adsorbant pour les deux adsorbants, ce qui peut être dû au phénomène de diffusion qui est accéléré ainsi les molécules du Zn et Pb peuvent avoir accès aux sites d'adsorption autres que ceux présents en surface. On remarque que le CAF<sub>400°C</sub> présente un meilleur taux et une meilleure capacité d'adsorption comparé aux CAF<sub>700°C</sub>.

## Chapitre 03 : Résultats et discussion

### 3.1.3. Influence de pH sur le taux d'adsorption

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption, en effet la charge des molécules de l'adsorbat et également la charge à la surface de l'adsorbant sont étroitement liées au pH de la solution ce qui va influencer la nature des interactions adsorbant/adsorbat.

Afin d'étudier l'effet du pH sur l'adsorption du Zn et Pb, nous avons effectué une étude en faisant varier le pH. En ajoutant à la solution polluée des gouttes de HCl (concentrés) pour obtenir un milieu acide et des gouttes de NaOH (concentrés) pour obtenir un milieu basique.

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures ci-dessous :

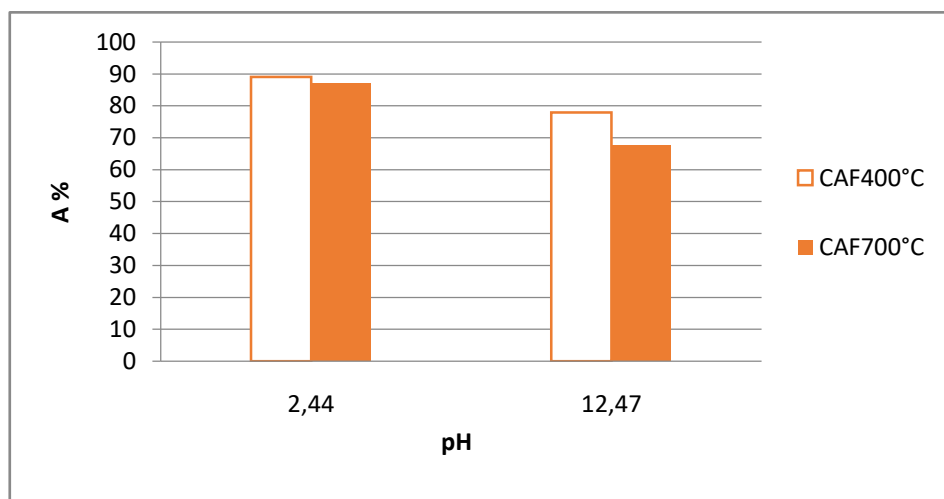


Figure 3—3:Variation de taux d'adsorption de Zn en fonction de pH

## Chapitre 03 : Résultats et discussion

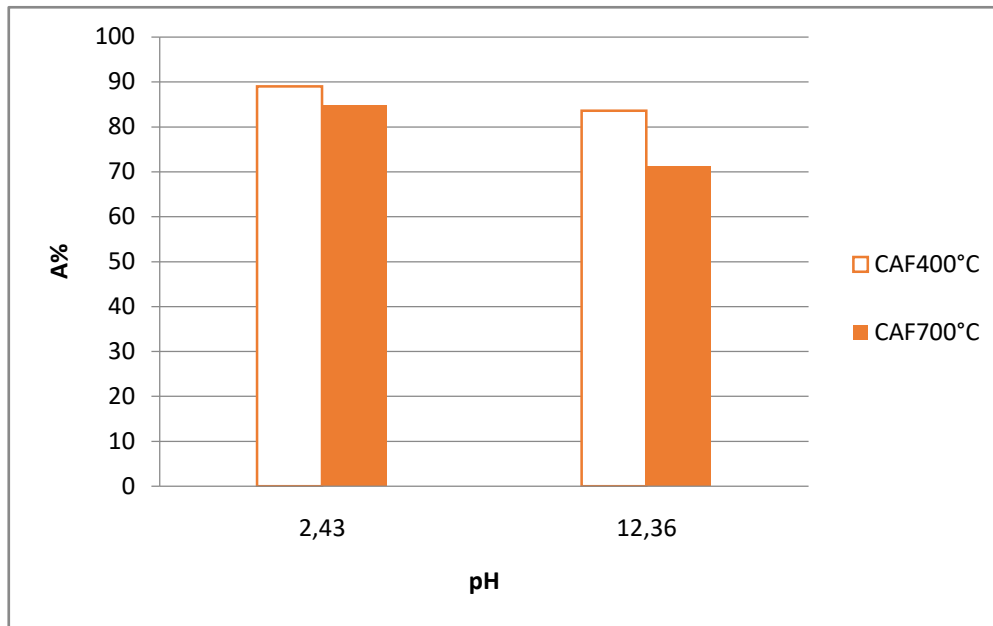


Figure 3—4:Variation de taux d'adsorption de Pb en fonction de pH

Les résultats des figures ci-dessus montrent l'influence du pH sur l'adsorption de Zn et de Pb, on peut constater que les meilleurs rendements d'élimination sont obtenus dans des milieux acides.

On remarque une diminution de la quantité adsorbée pour atteindre un minimum de (77.85% pour le Zn et 71.1% pour le Pb). Cela peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions  $H^+$  ce qui diminue l'interaction des cations des métaux avec les sites de l'adsorbant et empêche la formation de liaisons entre le métal et le site actif, en raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions  $H^+$  et les cations pour les sites d'adsorption. Par contre au pH élevé, la concentration en  $H^+$  diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du polluant et les sites de la surface [16].

### 3.2. La modélisation de Zn

#### 3.2.1. *Modèle de Langmuir*

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante :[15]

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{(Q_{max} \times K_L)} + \frac{C_e}{Q_{max}}$$

## Chapitre 03 : Résultats et discussion

Où

$C_e$  : la concentration à l'équilibre (mg/L)

$Q_e$ : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$Q_{max}$ : la quantité maximale adsorbée (mg/g)

$K_L$ : la constante de Langmuir (L/mg)

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux et les figures ci-dessous :

$C_e$ (mg/L)	0.218	0.230	0.436	0.985
$C_e/Q_e$	0.489	0.519	1.115	3.882

Tableau VII: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF<sub>400°C</sub>

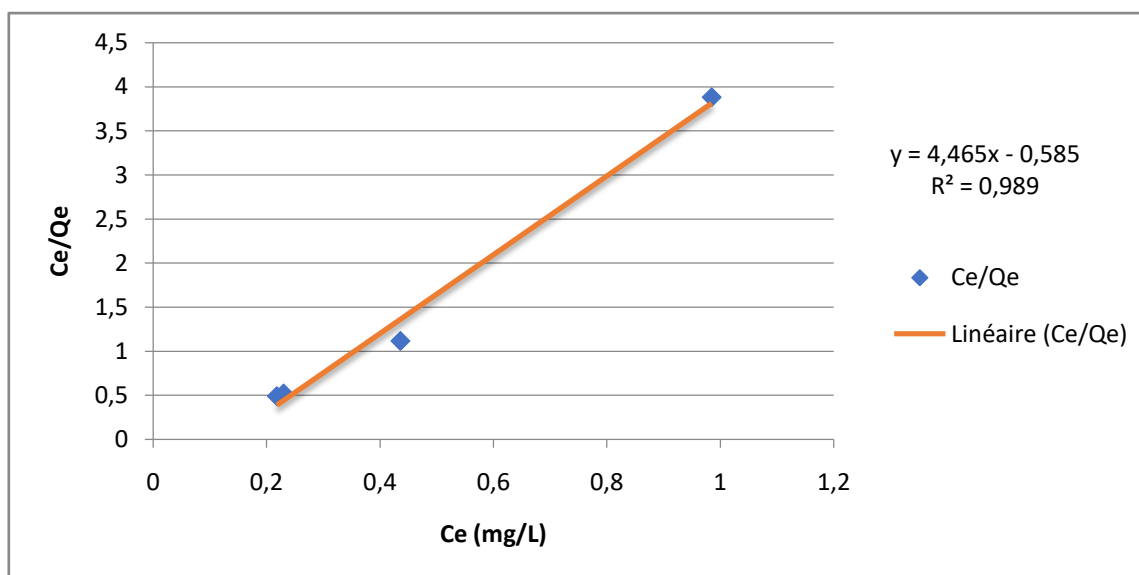


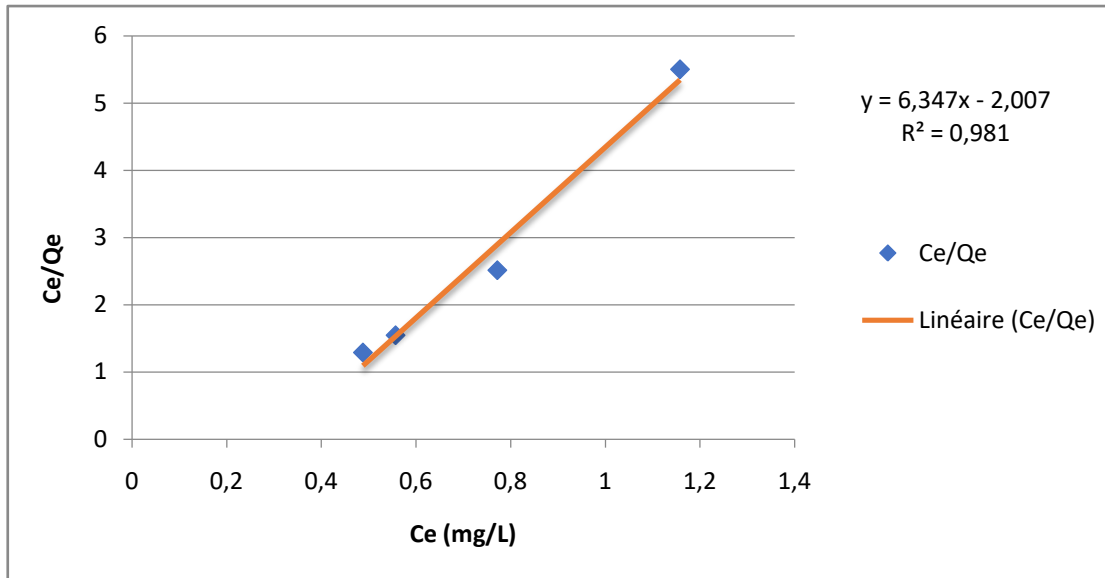
Figure 3—5: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF<sub>400°C</sub>



## Chapitre 03 : Résultats et discussion

Ce (mg/L)	0.488	0.557	0.772	1.158
Ce/Qe	1.291	1.547	2.514	5.501

**Tableau VIII: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF<sub>700°C</sub>**



**Figure 3—6: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF<sub>700°C</sub>**

Comme le montre les figures, on obtient une droite dont la linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption ce qui peut signifier que des sites sont créés au cours de l'adsorption. Les coefficients de corrélation montrent la nature homogène de la surface de l'adsorbant.(1)

Les valeurs des constantes de l'isotherme de Langmuir pour les différents adsorbants sont résumées ci-dessous :

Les adsorbants	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub>	K <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>
CAF <sub>400°C</sub>	0.989	0.223	7.665	0.994
CAF <sub>700°C</sub>	0.981	0.157	3.173	0.990

**Tableau IX: Valeurs des constantes de l'isotherme de Langmuir**

## Chapitre 03 : Résultats et discussion

### 3.2.2. Modèle de Freundlich

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante : [15]

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$$

Avec :

$1/n$  est l'intensité d'adsorption

$K_F$  : constante de Freundlich

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux et les figures ci-dessous :

Ln Ce	-1.523	-1.469	-0.830	-0.015
Ln Qe	-0.809	-0.816	-0.939	-1.371

Tableau X: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF<sub>400°C</sub>

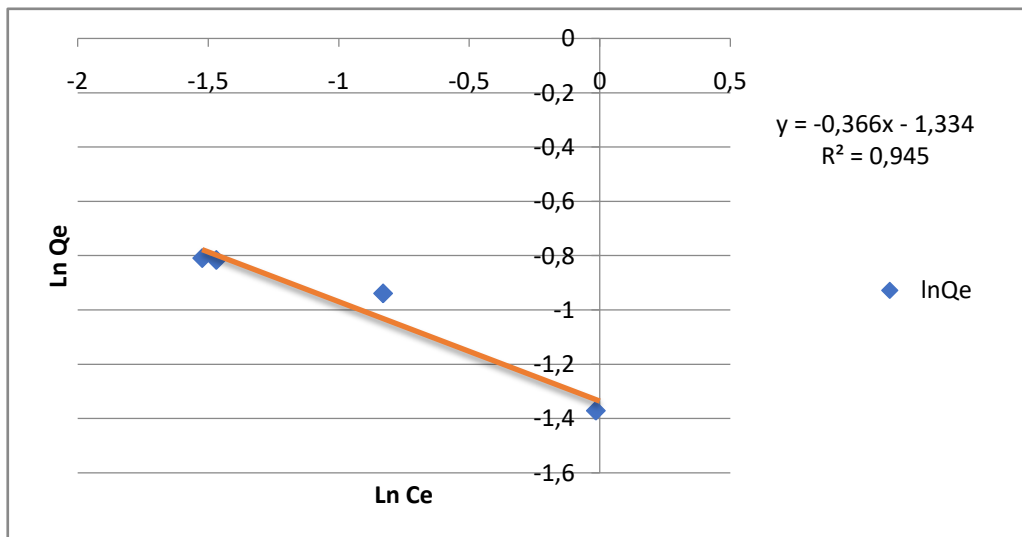


Figure 3—7: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF<sub>400°C</sub>

## Chapitre 03 : Résultats et discussion

Ln Ce	-0.802	-0.585	-0.258	0.146
Ln Qe	-0.972	-1.021	-1.180	-1.558

Tableau XI: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF<sub>700°C</sub>

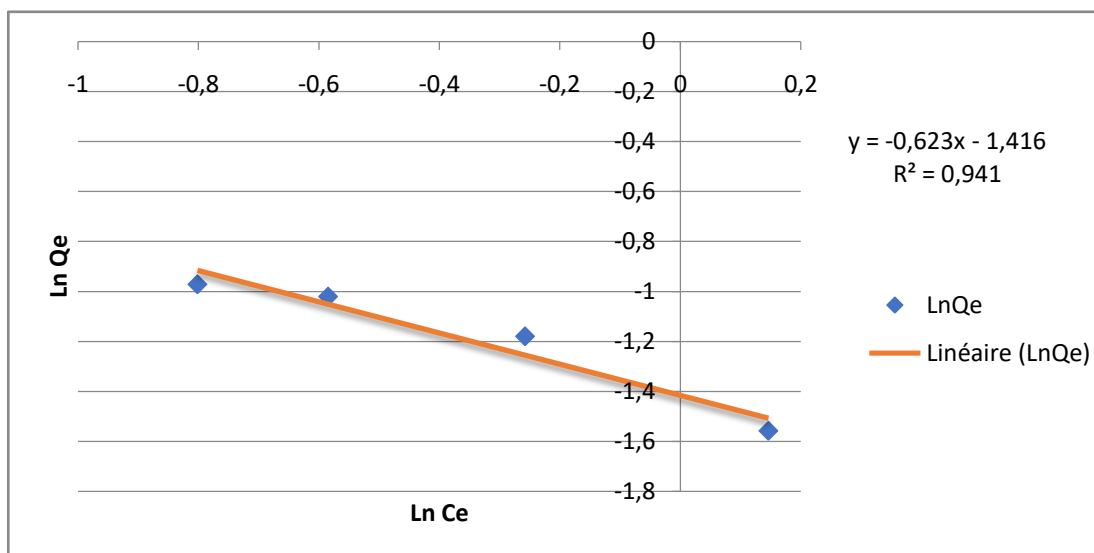


Figure 3—8: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF<sub>700°C</sub>

Les valeurs des constantes de Freundlich pour les deux adsorbants sont résumées dans le tableau suivant :

Les adsorbants	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub>
CAF <sub>400°C</sub>	0.945	2.732	0.263
CAF <sub>700°C</sub>	0.941	1.605	0.242

Tableau XII: Valeurs des constantes de l'isotherme de Freundlich

### 3.2.3. Cinétique du pseudo premier ordre

Dans le modèle cinétique du pseudo-premier-ordre on suppose que la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité de l'adsorbat adsorbée à l'équilibre ( $Q_e$ ) et celle adsorbée à l'instant  $t$  ( $Q_t$ ).

La forme linéaire de loi de la vitesse est exprimée comme suit :

### Chapitre 03 : Résultats et discussion

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2.303} t$$

$Q_e$  et  $Q_t$  sont les quantités du polluant adsorbées en (mg/g).

$K_1$  : la constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ).

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux et les figures ci-dessous :

t (min)	0	15	30	45	60
Log (Qe-Qt)	-0.346	-0.7070	-1.229	-2.124	-2.346

Tableau XIII: Cinétique du pseudo-premier ordre pour le CAF<sub>400°C</sub>

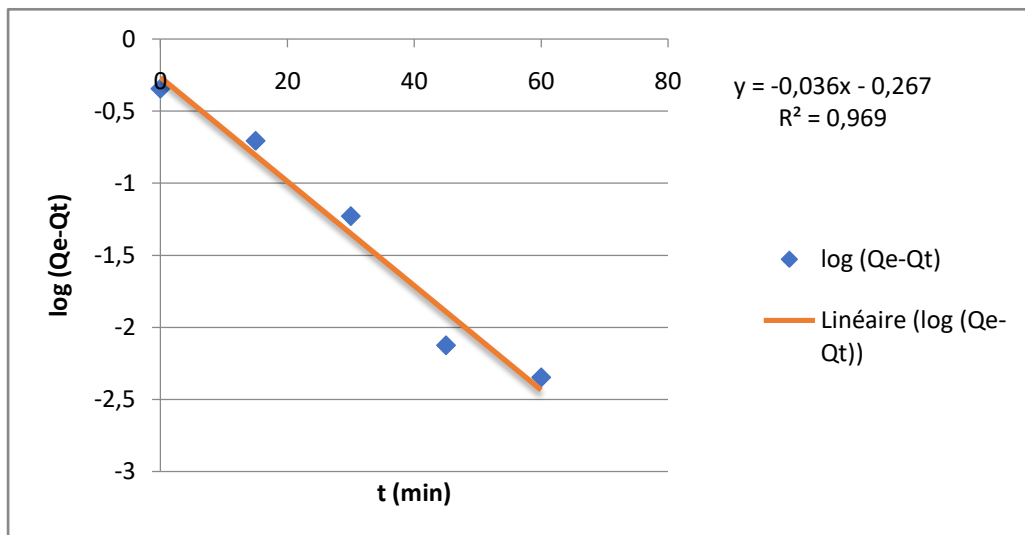


Figure 3—9: Cinétique du pseudo-premier ordre pour le CAF<sub>400°C</sub>

t (min)	0	15	30	45	60
Log (Qe-Qt)	-0.420	-0.770	-1.136	-1.698	-2.698

Tableau XIV: Cinétique du pseudo-premier ordre pour le CAF<sub>700°C</sub>

## Chapitre 03 : Résultats et discussion

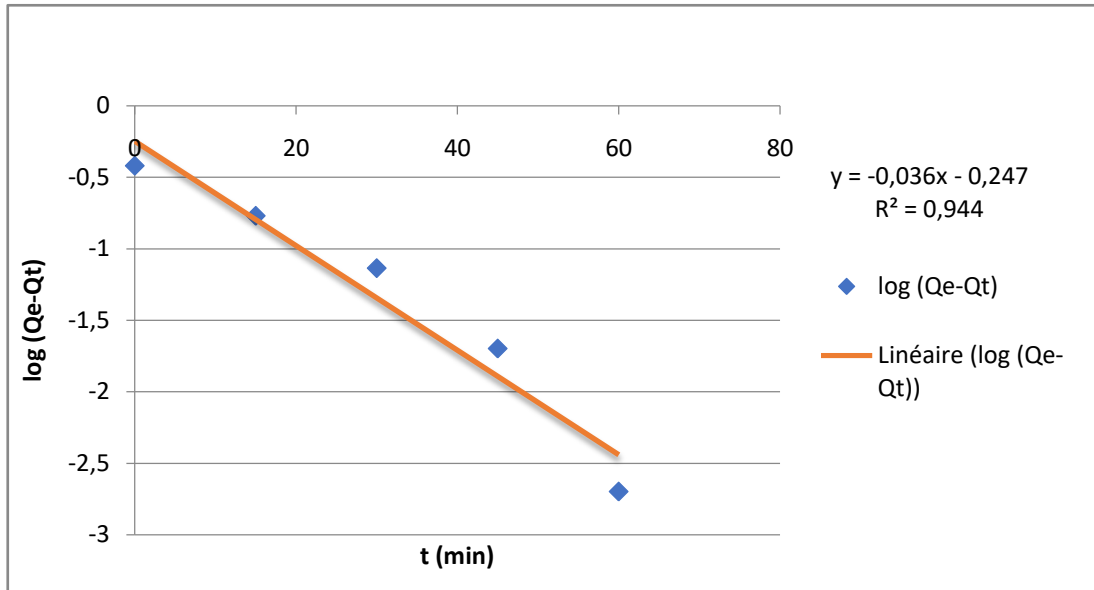


Figure 3—10: Cinétique du pseudo-premier ordre pour le CAF<sub>700°C</sub>

Les valeurs des constantes de la cinétique du pseudo-premier ordre des différents adsorbants sont résumées dans le tableau suivant :

Les adsorbants	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub>	K <sub>1</sub>
CAF <sub>400°C</sub>	0.969	0.540	0.082
CAF <sub>700°C</sub>	0.944	0.566	0.082

Figure 3—11: Valeurs des constantes cinétiques du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du premier ordre n'est pas applicable à notre système.

### 3.2.4. Cinétique du pseudo-second ordre

La forme linéaire obtenue après intégration de l'équation de vitesse correspondante est la suivante:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(K_2 \times Q_e^2)} + \frac{1}{Q_e} t$$

Où :

Q<sub>e</sub> : la quantité d'adsorbant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

## Chapitre 03 : Résultats et discussion

$Q_t$  : la quantité d'adsorbat adsorbée au temps de contact  $t$  (mg/g).

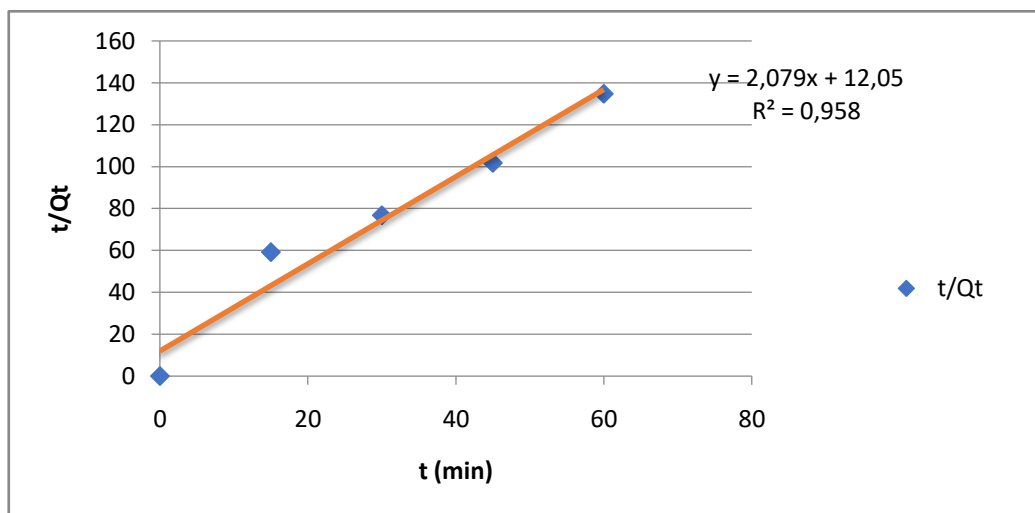
$K$  : la constante du pseudo-second ordre (g/mg.min).

Une représentation graphique de  $t / Q_t$  en fonction de  $t$  donne une droite, à partir de laquelle  $Q_e$  et  $k$  peuvent être déterminés de la pente et de l'interception avec l'ordonnée à l'origine.

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux et les figures ci-dessous :

t (min)	0	15	30	45	60
t/Qt	0	59.124	76.726	101.694	134.680

**Tableau XV: Cinétique du pseudo-second ordre pour le CAF<sub>400C</sub>**



**Figure 3—12: Cinétique du pseudo-second ordre pour le CAF<sub>400C</sub>**

t (min)	0	15	30	45	60
t/Qt	0	71.258	97.719	125	158.730

**Tableau XVI: Cinétique du pseudo-second ordre pour le CAF<sub>700C</sub>**

## Chapitre 03 : Résultats et discussion

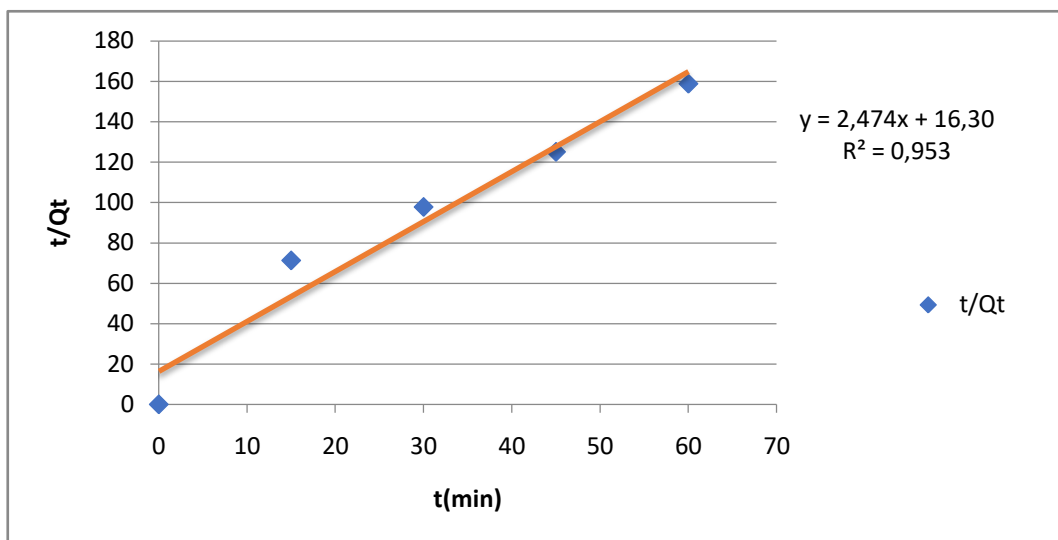


Figure 3—13: Cinétique du pseudo-second ordre pour le CAF<sub>700°C</sub>

Les valeurs des constantes cinétiques du pseudo second ordre sont résumées ci-dessous :

Les adsorbants	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub>	K <sub>2</sub>
CAF <sub>400°C</sub>	0.958	0.481	0.358
CAF <sub>700°C</sub>	0.953	0.404	0.375

### 3.3. La modélisation de Pb

#### 3.3.1. *Modèle de Langmuir*

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux et les figures ci-dessous :

Ce (mg/L)	0.097	0.130	0.228	0.443
Ce/Qe	0.431	0.599	1.181	3.187

Tableau XVII:Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF<sub>400°C</sub>

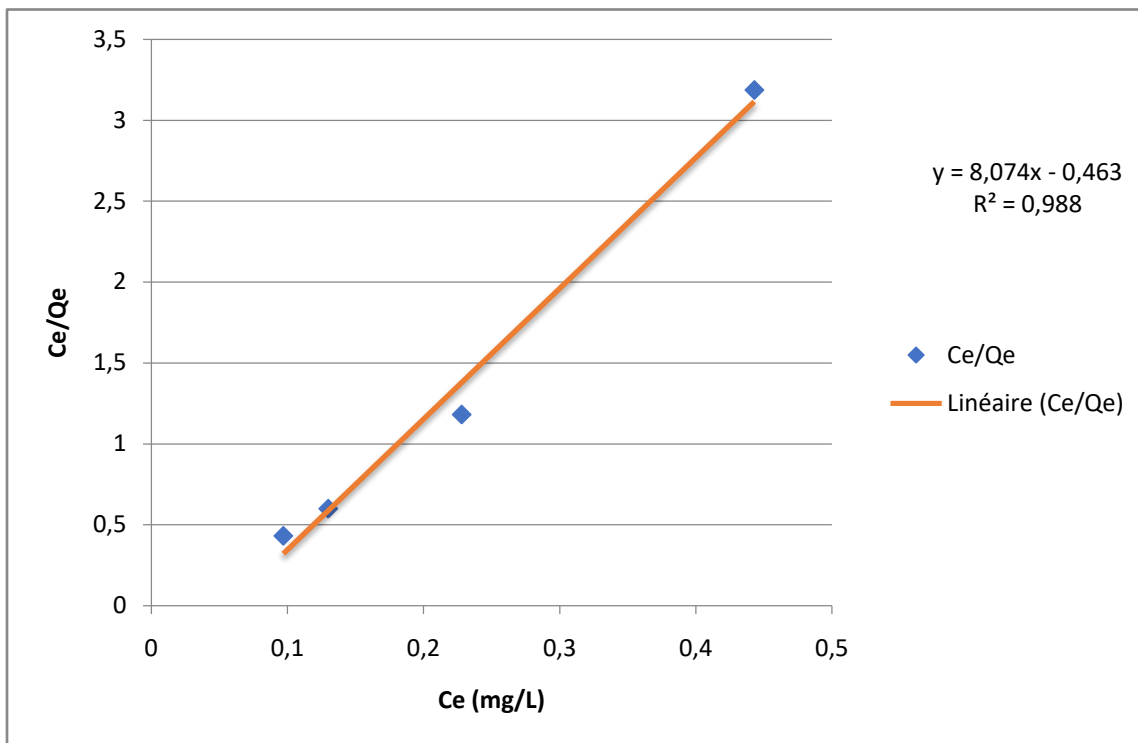


Figure 3—14: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF<sub>400°C</sub>

Ce (mg/L)	0.221	0.274	0.398	0.612
Ce/Qe	1.139	1.513	2.653	6.309

Tableau XVIII:Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF<sub>700°C</sub>



## Chapitre 03 : Résultats et discussion

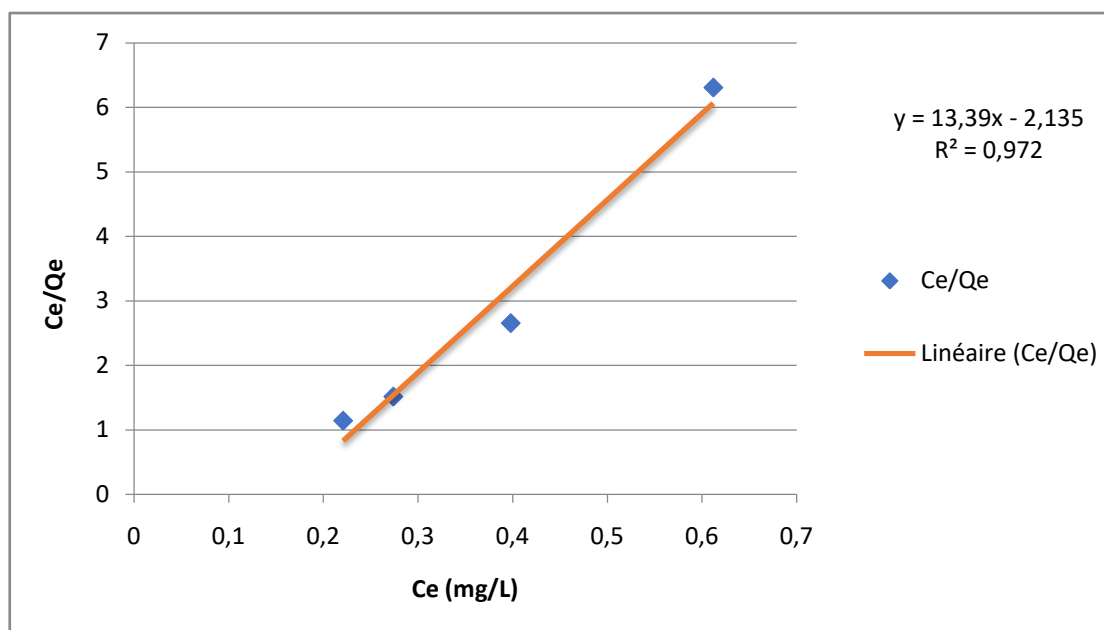


Figure 3—15:Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF<sub>700°C</sub>

Les adsorbants	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub>	K <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>
CAF <sub>400°C</sub>	0.988	0.123	17.55	0.993
CAF <sub>700°C</sub>	0.972	0.074	6.32	0.985

Tableau XIX: Valeurs des constantes de l'isotherme de Langmuir

### 3.3.2 Modèle de Freundlich

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux et les figures ci-dessous :

### Chapitre 03 : Résultats et discussion

Ln Ce	-0.814	-1.478	-2.040	-2.333
Ln Qe	-1.973	-1.645	-1.527	-1.491

Tableau XX: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF<sub>400°C</sub>

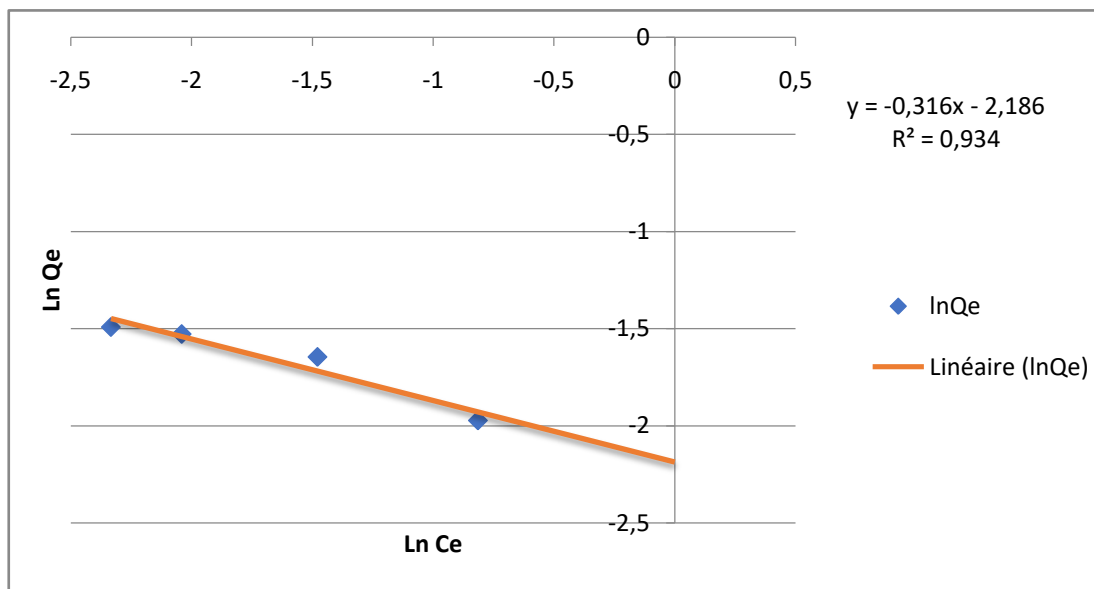


Figure 3—16: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF<sub>400°C</sub>

Ln Ce	-0.491	-0.921	-1.294	-1.509
Ln Qe	-2.333	-1.891	-1.709	-1.639

Tableau XXI: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF<sub>700°C</sub>

## Chapitre 03 : Résultats et discussion

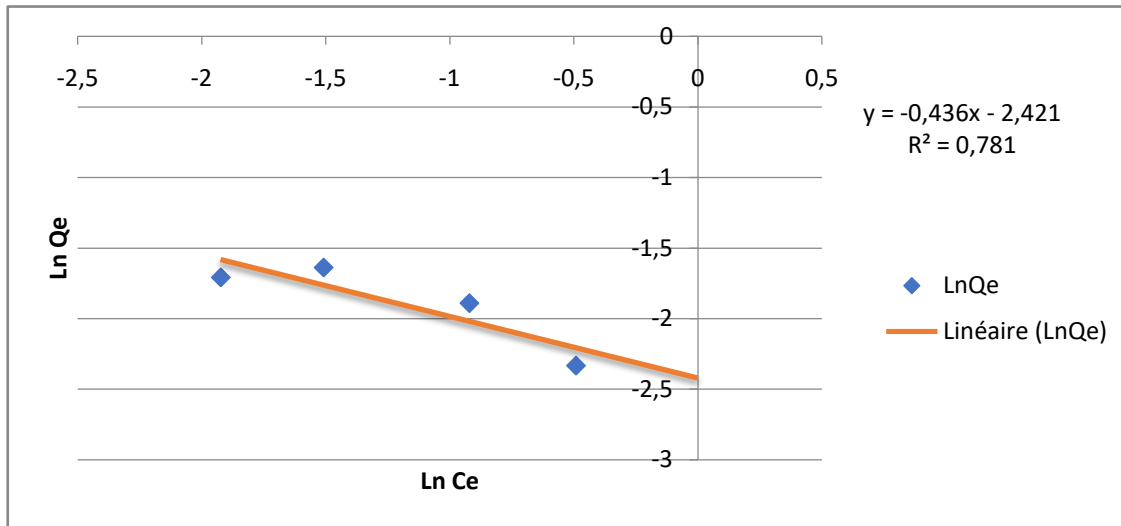


Figure 3—17: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF<sub>700°C</sub>

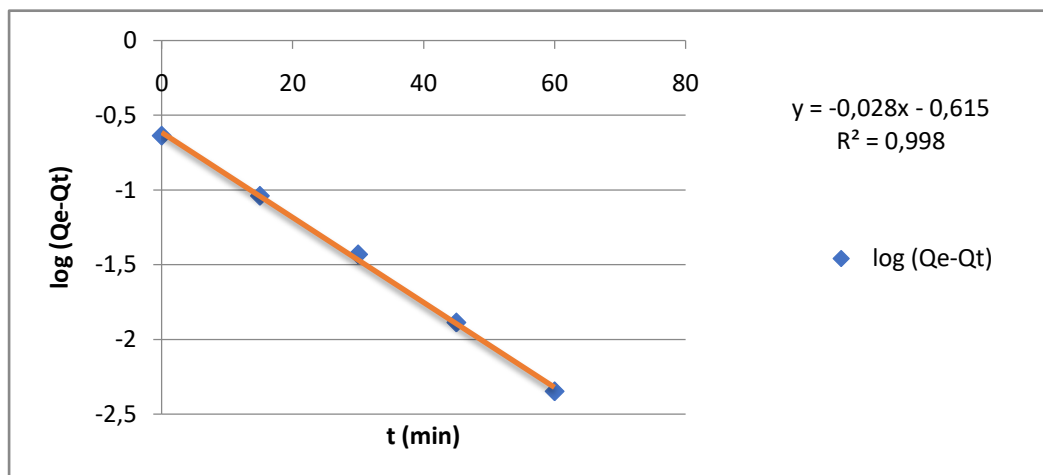
Les adsorbants	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub>
CAF <sub>400°C</sub>	0.934	3.16	0.112
CAF <sub>700°C</sub>	0.781	2.29	0.088

Tableau XXII: Valeurs des constantes de l'isotherme de Freundlich

### 3.3.2. Cinétique du pseudo premier ordre

t (min)	0	15	30	45	60
Log (Qe-Qt)	-0.638	-1.040	-1.431	-1.886	-2.301

Tableau XXIII: Cinétique du pseudo-premier ordre pour le CAF<sub>400°C</sub>



Figure

18: Cinétique du pseudo-premier ordre pour le CAF<sub>400°C</sub>

3—

## Chapitre 03 : Résultats et discussion

t (min)	0	15	30	45	60
Log (Qe-Qt)	-0.698	-0.987	-1.301	-1.721	-2.221

Tableau XXIV : Cinétique du pseudo-premier ordre pour le CAF<sub>700°C</sub>

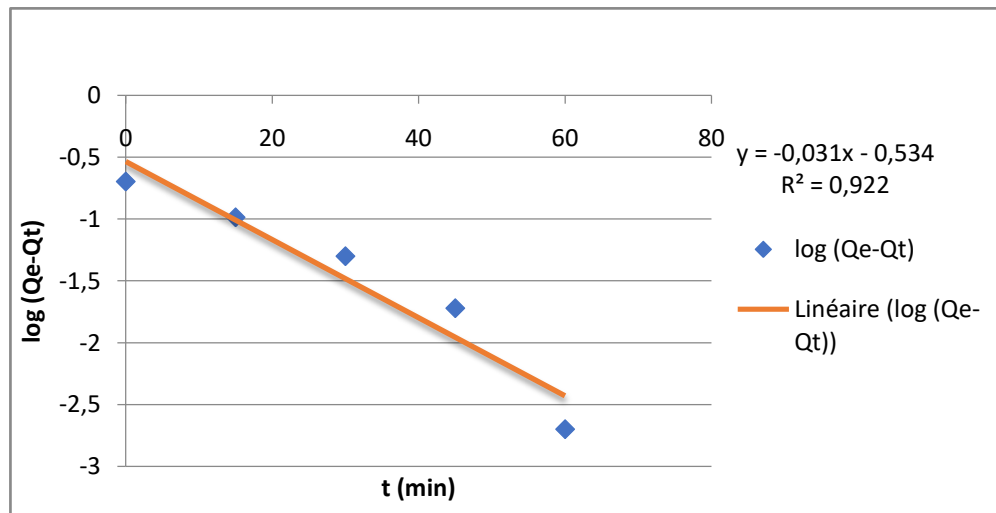


Figure 3—19: Cinétique du pseudo-premier ordre pour le CAF<sub>700°C</sub>

Les adsorbants	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub>	K <sub>1</sub>
CAF <sub>400°C</sub>	0.998	0.242	0.064
CAF <sub>700°C</sub>	0.922	0.292	0.071

Figure 3—19: Valeurs des constantes cinétiques du pseudo premier ordre

### 3.3.3. Cinétique du pseudo-second ordre

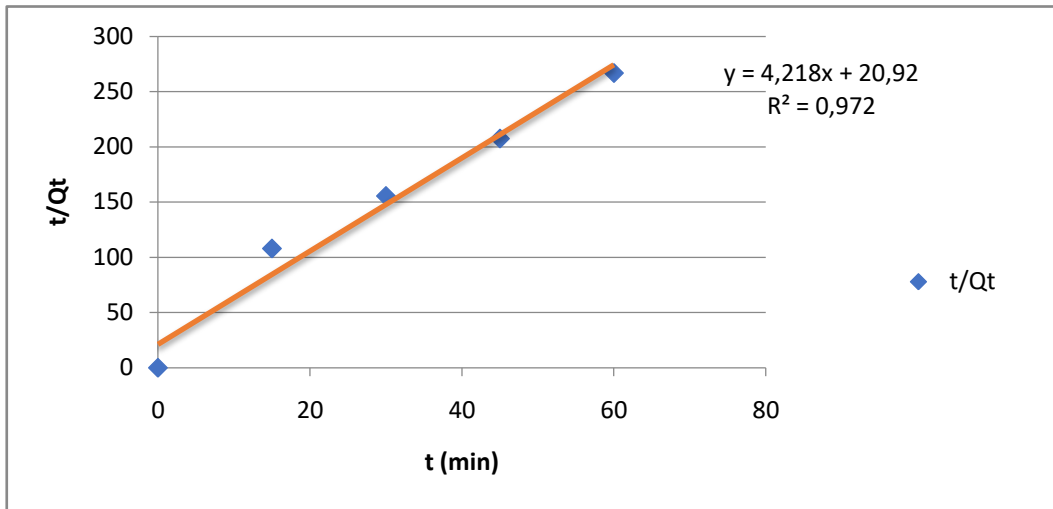
Les résultats obtenus sont représentés dans les figures ci-dessous :

t (min)	0	15	30	45	60
t/Qt	0	107.91	155.44	207.37	266.66

Figure 3—20: Cinétique du pseudo-second ordre pour le CAF<sub>400°C</sub>

Figure

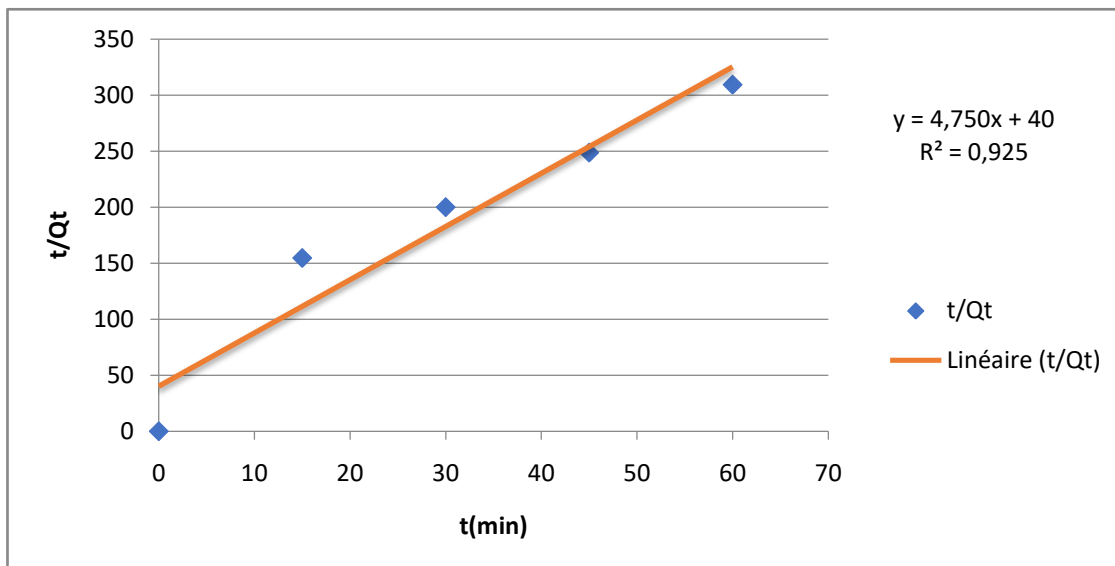
3—



**21: Cinétique du pseudo-second ordre pour le CAF<sub>400C°</sub>**

t (min)	0	15	30	45	60
t/Qt	0	154.693	200	248.618	309.278

**Tableau XXV: Cinétique du pseudo-second ordre pour le CAF<sub>700C°</sub>**



**Figure 3—22: Cinétique du pseudo-second ordre pour le CAF<sub>700C°</sub>**

## Chapitre 03 : Résultats et discussion

Les adsorbants	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub>	K <sub>2</sub>
CAF <sub>400°C</sub>	0.972	0.237	0.851
CAF <sub>700°C</sub>	0.925	0.210	0.566

Figure 3—23: Les valeurs des constantes du pseudo-second ordre

## **Conclusion Générale**

L'objectif de notre travail était de préparer des nano-adsorbants ferromagnétique pour l'élimination des métaux lourds, autrement dit pour les applications dans la dépollution et traitement des eaux.

Inspirés de travaux très récents, nous nous sommes proposé de préparer, par la méthode de co-précipitation, deux adsorbants à base de nanoparticules d'oxyde de fer combinées avec le charbon actif basé sur les déchets de datte (Hchef). Cette méthode, facile à mettre en œuvre, nous a permis l'accès à de nouveaux matériaux ayant des propriétés magnétiques qui peuvent être mises à profit pour leur utilisation comme nano-adsorbants.

Les caractérisations réalisées ont montré que les matériaux synthétisés, sont des composites contenant à la fois les nanoparticules d'oxyde de fer. Après analyse du MEB, il a été conclu que les charbons actifs préparés contient des groupes de pores facilitant la formation de complexes avec le métal dans les sites actifs ou elle est principalement déterminée par la surface du charbon actif .cela fait de ce CAF comme adsorbant dans le traitement des eaux polluée

Dans la deuxième partie du travail, nous avons testé les adsorbants préparés pour l'élimination du Zinc et le Plomb, ces derniers sont choisis comme des modèles polluant.

Lors de notre étude, les résultats ont permis de démontrer, l'apport des charbons actifs ferromagnétiques en termes de capacité et de taux d'adsorption. Ce dernier atteint 90.3% pour le métal de Pb et 89.1% pour le Zn dans les meilleures conditions testées.

Les cinétiques d'adsorption ont été déterminé et on a observé l'influence de :

- L'augmentation du temps de contact et la concentration initiale favorisée par l'augmentation du taux et la quantité adsorbée.
- L'effet de pH sur l'adsorption dont il est favorable dans le milieu acide.
- L'effet de l'agitation permet d'accélérer le phénomène d'adsorption

L'importantes surfaces supplémentaires peuvent être obtenues grâce à l'activation de l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) et que la microporosité contribue considérablement à la surface totale du matériau préparé qui peut être un très bon adsorbant pour les composés de petites tailles (nanoparticules).



## Références

- [1] Nora SEDIRA. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, MAGISTER de L'Environnement et traitement des eaux, 2012.
- [2] S, ARRIS. Étude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales. Thèse de doctorat. Thèse de Doctorat: génie des procédés.2008
- [3] Utilisation des argiles dans la l'élimination des métaux lourds (Plomb). [Mémoire de master]. Université Jijel.2019 p22.
- [4] Emilian Koller, Aide Mémoire, Adsorption, 2001.p339.
- [5] BELKAID Lilia. Préparation de nano composites magnétiques Application dans l'adsorption du bleu de méthylène. [Mémoire de Master]. TIZI-OUZOU, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou faculté des sciences, 2017.
- [6] J.S. Zogorski, S.D. Faust, J.H. Haas. The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. J. Colloid Interface Sci. 55, 1976.
- [7]. J. Jimmy, L. HUMPHRY, E. George, Procédé de séparation, Technique sélection.
- [8] R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2<sup>ème</sup> Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal.
- [9] S.SOULEYMANE Maarou , Préparation et caractérisation de charbons ferromagnétiques appliqués à l'élimination de la sulfaméthazine par adsorption en milieu aqueux. Master En Génie des Procédés option génie chimique, 2018.
- [10] R. Abdelbaki , Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge N ylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [11] Rodriguez - Reinoso, F.J. and Molina- Sabio, M. 1992. Activated carbons from Lingo cellulosic materials by chemical and/or physical activation: An overview. Carbon 30. 1118-1111
- [12] E. Demirbas a, M. Kobya b, M.T. Sulak b, Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon, 2008. Bioresource Technology 99, 5373-5368
- [13] Mansooreh Suleiman, TaherehKaghazchi \* Adsorption of gold ions from Industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of olive s stones – An Agriculturalwaste.2008, Bioresource Technology 99 , 5374–5383
- [14] H.Tavallali, A. Daneshyar, Fastremoval and recovery of congored by modified ironoxide magnetic nanoparticles, International Journal of ChemTechResearch2012, 4,1174

- [15] Layaly Obeid. 2014. Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, thèse de doctorat Chimie organique. Université Pierre et Marie Curie – Paris VI.
- [16] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir , 2008.
- [17] F,BENAMRAOUI. Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Thèse de doctorat, 2018.
- [18] H. Hajar. La résistance bactérienne : mécanismes et méthodes de détection au laboratoire, Thèse de Doctorat, université Sidi Mohamed Ben Abdallah, Royaume du Maroc, 2017.
- [19] L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo - minérales : processus et applications environnementales (Thomas Thiebaut) Thèse; Université d'Orléans, 2015.
- [20] C. BALTZER : Les métaux lourds dans les boues d'épuration urbaines du BAS-RHIN, mémoire de fin d'étude, DESS " Sciences de l'Environnement " Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1991-1993.