

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE EPOPULAIRE

MINISTERE 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 des Procédés de l'Environnement

Présenté Par :

Berdji Omelkhir

Dokkar Halima Saadiya

Thème :

**Etude comparative d'élimination de métaux
lourds par un adsorbant Préparé et de
charbon actif commercial**

Devant le jury composé de :

Dr. Goudjil Mohammed Bilal	MCA(UKM Ouargla)	Président
Dr. Bouziane Khadidja	MCB(UKM Ouargla)	Examinatrice
Dr. Akchiche Zineb	MAA(UKM Ouargla)	Encadrante

Année Université: 2022 /2023



Dédicace

Au printemps qui ne cesse jamais de donner, à celle qui a tissé mon bonheur avec des fils tissés de son cœur, à ma chère mère.

À celui qui a travaillé sans relâche pour me procurer le confort et le bonheur, qui n'a rien épargné pour me pousser sur le chemin du succès, qui m'a appris à gravir l'échelle de la vie avec sagesse et patience, à mon cher père. À ceux dont

l'amour coule dans mes veines et dont les souvenirs résonnent dans mon cœur, à mes frères et sœurs. À ceux qui ont voyagé avec moi vers le succès et la créativité, qui ont uni leurs mains

alors que nous cueillions la fleur de la connaissance, à mes amis et collègues. À ceux qui ont façonné des lettres de leur savoir et dont les idées ont été des phares éclairant notre voyage vers la connaissance et le succès, à mes estimés

enseignants. À tous ceux qui ont planté des graines d'amour, d'espoir et de patience dans mon âme



BERDJI OMELKHIR




Dédicace

Louange à Toi, ô mon Seigneur, pour Ta bonté infinie, Ta générosité et Ta présence. Toute louange est à Allah, et quoi que nous fassions, nous ne pourrions jamais Te rendre toute la gratitude que Tu mérites. Paix et bénédictions sur celui qui n'a pas de prophète après lui.


À la personne la plus chère et la plus proche de mon cœur, ma chère mère, dont la tendresse m'a nourri, la chaleur m'a protégé et la lumière m'a guidé. Elle a toujours rêvé de me voir réussir, et par la grâce d'Allah, ce jour est venu. Je dédie ce travail à toi, la plus belle mère du monde. Et à mon père, qu'Allah le protège.

À toute ma chère famille qui m'a soutenu, à mes frères et sœurs qui ont été mes compagnons de route, à mes amis qui ont travaillé avec moi sur cette thèse, en particulier mon amie connue sous le nom de "berdji omelkhir". Je leur dédie humblement ce travail, demandant à Allah Tout-Puissant de le rendre bénéfique pour nous et de nous accorder Sa guidance et Son succès.



À tous ceux qui ont participé à cette réalisation, je leur adresse mes remerciements les plus sincères, demandant à Allah le Très-Haut de nous accorder le bénéfice de ce travail et de nous guider vers le droit chemin.

DOKKAR HALIMA SAADIYA




Remerciements

"Soyez un savant... Si vous ne pouvez pas, soyez un apprenant, si vous ne pouvez pas, aimez les savants. Si vous ne pouvez pas, ne les haïssez pas."

Louange à Allah, qui nous a inspiré la patience et la persévérance, et nous a ordonné d'être forts et déterminés dans notre parcours éducatif. Nous Le remercions pour Ses bienfaits et Sa grâce, et nous demandons Sa bénédiction et Sa protection. Paix et bénédictions sur Son Prophète sincère et digne de confiance.

Nous exprimons notre plus profonde gratitude et notre plus sincère appréciation et amour envers ceux qui ont porté le message le plus sacré de la vie... À ceux qui nous ont tracé la voie de la connaissance et de la science... À tous nos honorables professeurs et au comité de discussion de ce travail... À l'honorable superviseure, Mme Akchiche Zineb, pour sa patience, ses efforts et ses conseils dans la réalisation de ce modeste travail.

Nos remerciements vont à tous ceux qui nous ont aidés à accomplir ce travail et nous ont tendu la main. Nous tenons à remercier particulièrement les responsables des laboratoires Zineb, Houda et Asmaa.



Résumé :

L'étude présente a impliqué la préparation et la caractérisation de charbon actif à partir de résidus de dattes, le charbon actif préparé contenant de nombreux groupes fonctionnels de surface. L'efficacité de ce matériau adsorbant dans l'adsorption des ions de nickel a été étudiée en fonction de différents facteurs tels que le temps de contact, la concentration initiale, la masse de l'adsorbant et le pH. Le taux d'absorption par le charbon activé à 700 °C était plus élevé que celui par le charbon actif à 400 °C. L'étude de cinétique d'adsorption a été menée en utilisant différents modèles. Les résultats ont montré que le modèle de pseudo-deuxième ordre était tout à fait approprié pour les données cinétiques. Les résultats d'isotherme d'adsorption étaient conformes au modèle de Langmuir en termes de coefficient de corrélation.

Mots clés: adsorption, environnement, métaux lourds, déchets de palmier (hachef), adsorbant.

Abstract:

The current study involved the preparation and characterization of activated carbon from date palm waste, where the prepared activated carbon contained many surface functional groups. The efficiency of this adsorbent material in absorbing nickel ions was studied under different factors such as contact time, initial concentration, adsorbent mass, and PH. The rate of absorption by the activated carbon at 700 °C was higher than that by the activated carbon at 400°C. A study of adsorption kinetics was conducted using different kinetic models, and the adsorption experiments indicated that the pseudo-second-order model was perfectly suitable for the kinetic data. The results of the adsorption isotherm were in line with the Langmuir model in terms of correlation coefficient.

Keywords: adsorption, environment, heavy metals, palm waste (hachef), biosorbant.

المخلص

تضمنت الدراسة الحالية تحضير وتشخيص فحم منشط من بقايا التمر، حيث أن الفحم المنشط المحضر يحتوي على العديد من المجموعات الوظيفية السطحية. تمت دراسة كفاءة هذا الماص (الفحم المنشط المحضر) في امتصاص أيونات النيكل من خلال عوامل مختلفة مثل وقت التلامس والتركيز الأولي وكتلة الممتزات والأس الهيدروجيني. حيث كان معدل الامتصاص من طرف الكربون المنشط عند 700°C مرتفعا على ذلك الكربون المنشط عند 400°C. تم تطبيق دراسة حركية الإمتزاز باستخدام نماذج حركية مختلفة وأشارت تجارب الإمتزاز إلى أن نموذج الرتبة الثانية الزائفة كان مناسباً تماماً للبيانات الحركية، وكانت نتائج إيزوتارم الإمتزاز مطابقة لنموذج لونجمير من حيث معامل الارتباط.

الكلمات المفتاحية: الإمتزاز - البيئة - المعادن الثقيلة - نفايات النخيل (الحشف) - الممتز الحيوي.

Liste des tableaux

Tableau I.1: Classification périodique des éléments	4
Tableau I.2 : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde	5
Tableau I.3: Effets toxiques du nickel sur la santé humaine	6
Tableau I.4: Normes de rejet d'effluent en Algérie	7
Tableau III.1: Matériels et produits utilisés	18
Tableau III.2: Paramètres physique de résidus de datte (Hchef)	19
Tableau III.3:Caractérisation d'adsorbant physique	21
Tableau IV.1: Rendement de synthèses des charbons activés préparés	26
Tableau IV.2: Valeurs des constantes de l'isotherme de Langmuir	32
Tableau IV.3: Valeurs des constantes de l'isotherme de Freundlich	33
Tableau IV.4: Valeurs des constantes cinétiques du pseudo premier ordre	36
Tableau IV.5: Valeurs des constantes cinétiques du pseudo-second ordre	37

Liste des figures

Figure II.1: Différence entre les deux types (a: physisorption, b: chimisorption)	9
Figure II.2: Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse	10
Figure II.3: Classes des isothermes d'après Gilles et al	13
Figure II.4: Image représente les formes de charbon actif	14
Figure III.1: Résidus de datte (Hchef)	19
Figure III.2: Etapes de fabrication du charbon actif	20
Figure III.3: Multi paramètres HANNA	21
Figure III.4 : Image MEB des biomasses broyées. a) biomasses (1.00Kx),b) CAF 400°C (1.00Kx), C) CAF 700°C (2.50Kx)	21
Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage de nickel	26
Figure IV.2: Variation du taux d'adsorption en fonction du temps de contact.	27
Figure IV.3: Variation du taux d'adsorption du Ni en fonction de la concentration initial	27
Figure IV.4: Variation du taux d'adsorption du Ni en fonction du masse de d'adsorbant	28
Figure IV.5: Variation du taux d'adsorption du Ni en fonction du PH pour Rd	28
Figure IV.6: Variation du taux d'adsorption du Ni en fonction du PH pour CAF400°C	29
Figure IV.7: Variation du taux d'adsorption du Ni en fonction du PH pour CAF700°C	29
Figure IV.8: Variation du taux d'adsorption du Ni en fonction du PH pour CAC	29
Figure IV.9: Modalisation de l'isotherme de Langmuir pour Rd	30
Figure IV.10: Modalisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF400°C	31
Figure IV.11: Modalisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF 700°C	31
Figure IV.12: Modalisation de l'isotherme de Langmuir pour CAC	31
Figure IV.13: Modalisation de l'isotherme de Freundlich pour Rd	32
Figure IV.14: Modalisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF 400°C	32
Figure IV.15: Modalisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF 700°C	33
Figure IV.16: Modalisation de l'isotherme de Freundlich pour CAC	33
Figure IV.17: Cinétique du pseudo-premier ordre pour Rd	34
Figure IV.18: Cinétique du pseudo-premier ordrepourCAF400°C	35
Figure IV.19: Cinétique du pseudo-premier ordrepourCAF700°C	35
Figure IV.20: Cinétique du pseudo-premier ordre pour CAC	35
Figure IV.21: Cinétique du pseudo-second ordre pour Rd	36
Figure IV.22: Cinétique du pseudo-second ordre pour CAF400°C	36
Figure IV.23: Cinétique du pseudo-second ordre pour CAF700°C	37
Figure IV.24: Cinétique du pseudo-second ordre pour CAC	37

Liste des abréviations

CA: Charbon Actif

CAC: Charbon Actif commercial

CAF 400°C : Charbon Actif Ferromagnétique carbonisé à 400°C.

CAF 700°C : Charbon Actif Ferromagnétique carbonisé à 700°C.

PH: Potentiel hydrogène.

q_m : La quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mg g⁻¹).

C_e : La concentration à l'équilibre (mg L⁻¹)

K : constante d'énergie d'adsorption.

K_1 : Constante de Vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (min⁻¹).

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg. g⁻¹)

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g⁻¹)

C_t : Concentration du solute dans la solution à l'instant t (mg. L⁻¹).

V: Volume de la solution (L).

m: masse d'adsorbant solide (mg).

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (mg¹. g. min⁻¹).

A : Constante d'Arrhenius (g. mg¹.min¹).

Ea : Energies d'activation (J. mol⁻¹).

T:Température du processus.

R: Constante de la gaze parfaite.

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$: Fer II sulfate

$Fe_2O_3 \cdot S_3$: Iron III sulfate

Na OH : sodium hydroxyde

H_3PO_4 :Acide phosphorique

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: Nickel II –nitrate-hexahydrateinst

$C_{10}H_{14}O_8Na_2N_2 \cdot 2H_2O$ (EDTA): éthylène diamine tétra acétique acide di sodium Salt

Rd: Résidus de date

C_1 : C'est une concentration initiale.

V_1 : C'est un volume initial.

C_2 : C'est une concentration finale.

V_2 : C'est un volume final.

R (%) : c'est Le Rendement de synthèses des charbons actif préparés.

m_i : C'est la masse initiale d'adsorbant (charbon actif préparé) (g)

Liste des abréviations

m_f : C'est la masse finale d'adsorbant (après l'activation) (g)

C_0 : C'est la concentration initiale de la solution

C_r : C'est la concentration résiduelle de la solution

Ph a : PH à milieu acide

Ph b : PH à milieu basique

K_L : Constante d'énergie d'adsorption.

Dédicace	I
Dédicace	II
Remerciements	III
Résumé	IV
Liste des Tableaux.....	VI
Liste des Figures	VII
Liste des nomenclatures.....	VIII
Sommaire	X
Introduction général.....	1

Chapitre I : Pollution par les métaux lourds

1. Introduction	4
2. Métaux lourds	4
3. Sources démission des métaux lourds	4
3.1. Source naturelle	4
3.2. Source anthropogène	5
4. Impact des métaux lourds sur la santé humaine et sur l'environnement.....	5
4.1. Effet de nickel sur la santé humaine et sur l'environnement	6
5. Toxicité des métaux lourds sur la santé humaine et sur l'environnement.....	6
6. Normes réglementation (normes algériennes).....	7
7. Conclusion	7

Chapitre II: Techniques de séparation

1. Introduction	9
2.1. Définition de l'adsorption	9
2.2. Types d'adsorption.....	9
2.2.1. Adsorption physique	9
2.2.2. Adsorption chimique.....	9
2.3. Le mécanisme de l'adsorption	10
2.4. Les facteurs influençant sur l'adsorption.....	11
2.4.1. Paramètres liés à l'adsorbant.....	11

2.4.2. Paramètres liés à l'adsorbat.....	11
2.4.3. Paramètres liés à la physico-chimie de la solution.....	11
2.5. Classification des isothermes d'adsorption	12
2.6. La thermodynamique de l'adsorption.....	13
3. Généralités sur le Charbon actif	14
3.1. Définition de CA	14
3.2. Définition de CAC.....	14
3.3. Caractéristiques le carbone activé commercial	15
3.4. Production de charbon actif	15
3.4.1. La carbonisation	15
3.4.2. L'activation.....	15
3.5. Le charbon actif ferromagnétique.....	16
3.6. Adsorption sur charbon actif	16
4. Conclusion.....	16

Chapitre III: Partie expérimental

1. Introduction	18
2. Matériels et produit.....	18
3. Choix des biomasses	19
4. Généralités sur la biomasse utilisée.....	19
5. Préparation et caractérisation d'adsorbant.....	19
5.1. Préparation D'adsorbant.....	19
5.1.1. Mode D'opération.....	20
5.2. Caractérisation D'adsorbons.....	21
5.2.1. Physique.....	21
5.2.2. Chimique.....	21
5.3. Préparation de solution dénitrate de nickel.....	22
6. Etude d'adsorption	22
6.1. Application de CAF sur l'adsorption des métaux lourds (Ni)	22
6.1.1. Effet de temps de contact	22

6.1.2. Effet de pH	23
6.1.3. Effet de concentration.....	23
6.1.4. Effet de la masse de l'adsorbant.....	23
6.2. Rendement.....	23
6.2.1. Rendement de synthèse des charbons actif préparés	23
6.2.2. Détermination du taux d'adsorption.....	23
6.2.3. Détermination de capacité d'adsorption.....	23
7. conclusion.....	24

Chapitre IV: Résultats et discussions

1. Introduction	26
2. Calculé le rendement de synthèse des charbons actifs préparés	26
3. L'étude de l'adsorption.....	26
3.1. Résultats de dosage par spectrophotométrie UV-Visible	26
3.2. Etude de l'effet du temps de contact.....	27
3.3. Etude de l'effet de la concentration initiale.....	27
3.4. Effet de la masse de l'adsorbant	28
3.5. Effet de PH	28
3.6. Etude de l'isotherme d'adsorption	30
3.6.1. Modèle de Langmuir.....	30
3.6.2. Modèle de Freundlich.....	32
3.7. Etude de la cinétique d'adsorption	34
3.7.1. Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre	34
3.7.2. Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre	36
Conclusion générale.....	39
Références bibliographiques.....	41

Introduction Générale

La pollution des métaux lourds est devenue une source de préoccupation pour la santé publique. En effet, la pollution progressive des sols, de l'air et de l'eau par des métaux est en grande partie due aux activités humaines multiples dans des zones urbaines où la population ne cesse de croître. Environ 55% de la population mondiale vit dans des zones urbaines, qui ne représentent que 3% de la surface de notre planète, et cela se produit dans de nombreuses régions du monde.

Cette pollution croissante par divers éléments est également associée au développement continu des transports aériens, routiers et ferroviaires. Les activités industrielles, agricoles et minières multiples contribuent également, ainsi que les eaux usées qui sont souvent mal traitées ou pas traitées du tout, et qui émanent des zones urbaines, principalement dans cette pollution. De plus, certaines terres contiennent de grandes quantités de métaux lourds (comme le nickel, le cadmium, le zinc et le plomb) en raison de leur origine géologique et de l'érosion progressive des roches, ce qui les rend incapables de produire toute culture agricole ou végétale. Dans les pires cas, ces polluants métalliques se propagent dans les eaux de pluie, qui polluent à leur tour les rivières et les eaux souterraines, pour finir dans la chaîne alimentaire avec tous les effets nocifs que cela représente pour notre santé. [1]

Pour résoudre ce problème, des techniques ont été développées, notamment l'échange d'ions, l'osmose inverse, l'extraction par solvant, la sédimentation, la Co-sédimentation, les procédés membranaires, etc. Dans certains cas, elles sont limitées en termes d'efficacité d'enlèvement de métal et les coûts d'exploitation de ces technologies sont très élevés.

On sait depuis quelques années que la meilleure de ces techniques est la technologie commerciale d'adsorption sur charbon actif.

Les adsorbants sont des matériaux développés dans le domaine de la protection de l'environnement, largement disponibles, moins coûteux et permettant une très bonne élimination des métaux lourds.

La nature possède plusieurs matériaux qui se distinguent par leur capacité à absorber les polluants tels que les métaux lourds et autres à leur surface.

Parmi ces matériaux qui existent dans la nature en grande quantité, nous avons les déchets de palme (Hachef), qui sont exploités dans la fabrication de charbon actif, afin de s'en débarrasser d'une part, et d'améliorer les rendements et les coûts de production agricole d'autre part.

L'objectif de l'étude présente va porter sur la synthèse et la caractérisation de

Adsorbant afin d'étudier son pouvoir d'adsorption de métaux lourds. En premier lieu notre travail se portera sur la préparation d'un adsorbant à base des déchets de palmier dattier. Ensuite notre adsorbant sera testé sur quelques métaux en précisant l'influence des différents paramètres (pH, masse de l'adsorbant et la concentration des polluants ...) sur l'adsorption par la méthode statique en mode batch. Pour valoriser notre adsorbant une étude comparative de la capacité d'adsorption par rapport au charbon actif commerciale est nécessaire pour montrer les performances de l'adsorbant élaboré.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous donnons des généralités sur la pollution par les métaux lourds ; les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement, leurs impacts sur l'homme ainsi que quelques procédés d'élimination de ces métaux.

Dans le deuxième chapitre est consacré à la présentation des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption et les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène et généralités sur le charbon actif.

Dans le troisième chapitre nous présentons la procédure expérimentale (protocoles et méthodes) mise en place au cours de cette étude

Dans le quatrième chapitre est consacré à la présentation de différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

Enfin, notre manuscrit est achevé par une conclusion générale et recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail sont données en dernier.

Chapitre I
Pollution par les métaux

1. Introduction:

Les principales sources de pollution de l'eau sont les activités humaines, les industries, l'agriculture et les zones de décharge des déchets, ce qui perturbe l'écosystème aquatique (eaux superficielles et souterraines) et les rend impropres à la consommation. [2]

2. Métaux lourds:

Tout élément métallique qui a une densité égale ou supérieure à 5 grammes par centimètre cube est appelé métal lourd, parmi lesquels le mercure, le chrome, le nickel, le plomb, le cuivre et d'autres. [1]

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments. [3]

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

3. Sources d'émission des métaux lourds :

Les sources de métaux lourds dans l'environnement peuvent être naturelles et humain (anthropique).

3.1. Source naturelle :

Les sources naturelles ou géologiques de métaux lourds comprennent

*Altération des roches minéralisées.

* éruptions volcaniques. [4]

3.2. Source anthropogène:

Les tendances mondiales d'industrialisation et d'urbanisation sur Terre ont entraîné une augmentation de la part humaine des métaux lourds dans l'environnement. Les sources humaines de métaux lourds dans l'environnement:

- * Activités minières.
- * Activités industrielles et agricoles.
- * Combustion d'huile.
- * Brûler du charbon dans les centrales électriques.
- * Centrales nucléaires.
- * Conduites à haute pression.
- * Microélectronique.
- * Usines de préservation du bois et de transformation du papier.^[4]

Les quantités émises de certains métaux lourds (valeurs moyennes des émissions) selon l'origine de la source en (tan-1) sont représentées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde ^[5]

Métal lourd	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

4. Impact des métaux lourds sur la santé humaine et sur l'environnement:

Il est difficile de connaître pleinement l'impact des métaux lourds sur l'environnement et la santé humaine. Cependant, depuis l'affaire de Minamata, il est avéré que la méthylation (fixation d'un groupe méthyle -CH₃) augmente considérablement la toxicité de ces molécules... Au niveau international, tout le monde s'accorde à dire que le cadmium (selon les organes contaminés), le chrome hexavalent (celui que combattait Julia Roberts dans le film Erin Brockovich de Steven Soderbergh), le nickel et l'arsenic sont des substances cancérigènes avérées ou presque. ^[6]

4.1. Effet de nickel sur la santé humaine et sur l'environnement:

Il est bien connu depuis l'Antiquité que les métaux lourds ont des effets toxiques graves s'ils dépassent la concentration normale. Ils peuvent causer des dommages importants à l'homme et à l'environnement, en particulier en cas d'exposition répétée. Le nickel, comme la plupart des métaux lourds, est toxique à des concentrations élevées, ce qui peut avoir des effets négatifs sur la vie environnementale. [7]

Tableau I.3 : Effets toxiques du nickel sur la santé humaine [7]

Modes d'absorption	Effets	
	Aigues	Chroniques
Inhalation	<ul style="list-style-type: none"> - maux de tête, vertiges, nausées, insomnie et irritabilité - perturbations visuelles, débilité - toux sèches, dyspnée, cyanose, tachycardie, symptômes gastro-intestinaux 	<ul style="list-style-type: none"> - bronchite chronique, emphysème, diminution de la capacité vitale - asthme - stimulation du système immunitaire - céphalées et asthénie - cancer des poumons et du nez
Ingestion	<ul style="list-style-type: none"> - arrêt cardiaque - nausées, vomissement, crampes abdominales, maux de tête - sensation d'ivresse 	<ul style="list-style-type: none"> - troubles digestifs
Cutané	<ul style="list-style-type: none"> - dermatite de contact 	<ul style="list-style-type: none"> - différentes allergies

5. Toxicité des métaux lourds sur la santé humaine et sur l'environnement:

Les métaux lourds sont parmi les polluants environnementaux les plus étudiés. Presque tous les métaux lourds et certains semi-métaux (c'est-à-dire des métalloïdes non métalliques) peuvent être toxiques pour les organismes vivants, selon la dose et la durée d'exposition. De nombreux éléments sont classés dans la catégorie des métaux lourds, mais certains sont importants et pertinents dans le contexte environnemental. La liste des minéraux de métaux lourds toxiques liés à l'environnement comprend le chrome, le nickel, le cuivre, le zinc, le cadmium, le plomb, le mercure et l'arsenic. Le manganèse, le nickel, le cuivre et le cadmium sont les polluants de métaux lourds les plus courants dans l'environnement. [4]

6. Normes réglementation (normes algériennes) :

L'industrialisation des pays développés et en développement a conduit à la multiplication des unités de production, qui rejettent souvent des déchets sous forme solide, liquide ou gazeuse, nocifs pour l'environnement. Au cours de la fin du siècle dernier, des mouvements écologiques ont émergé dans tous les pays industrialisés, exerçant une influence croissante, obligeant les gouvernements à prendre en compte les questions environnementales. Des lois et des décrets ont été promulgués, notamment en ce qui concerne les concentrations de métaux lourds dans les effluents industriels.

En Algérie, le décret du 11 juin 2009, publié au Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire n°36, a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargées en métaux tels que suit . [3]

Tableau I.4 : Normes de rejet d'effluent en Algérie [3]

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

7. Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons parlé de la pollution par les métaux lourds et de son impact et danger sur la santé humaine et l'environnement.

Pour cela, nous devons trouver des techniques qui nous aident à nous débarrasser des métaux lourds, ce que nous montrerons dans le deuxième chapitre.

Chapitre II
Techniques de séparation

1. Introduction:

L'adsorption est l'une des techniques efficaces utilisées dans les procédés de purification et de séparation, et ses applications sont devenues très étendues. Elle a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs en raison de son rôle efficace dans la réalisation de nombreux procédés de purification, si bien que pratiquement aucune industrie n'est aujourd'hui dépourvue de procédés d'adsorption. [8]

2.1. Définition de l'adsorption:

L'adsorption est un phénomène d'interface qui peut se produire entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Il s'agit d'un phénomène physique de fixation de molécules à la surface d'un solide, qui est général pour toutes les surfaces. [9]

2.2. Types d'adsorption:

2.2.1. Adsorption physique:

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules de l'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide. Ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van der Waals, qui ne détruisent pas l'individualité des molécules et correspondent à des énergies faibles de l'ordre de quelques kilocalories par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules à la surface du solide et est favorisé par un abaissement de la température. [10]

2.2.2. Adsorption chimique:

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique entre les molécules de l'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté. Ces forces attractives sont de nature chimique et provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons, ce qui entraîne la destruction de l'individualité des molécules et la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant.

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée. [10]

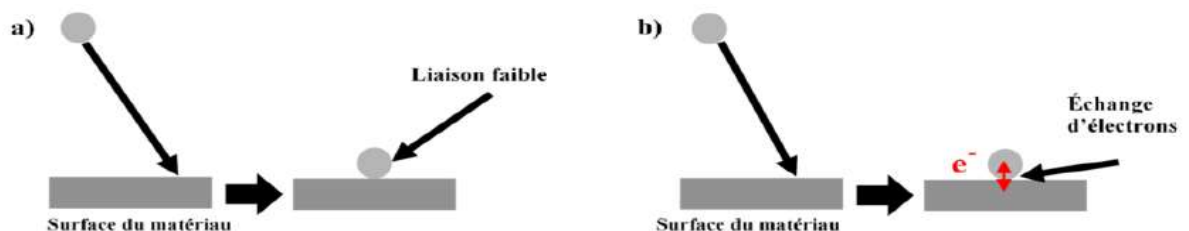


Figure II.1: Différence entre les deux types (a: physisorption, b: chimisorption) [3]

2.3. Le mécanisme de l'adsorption:

L'adsorption est un phénomène d'interface qui peut se produire entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Ce phénomène est général pour toutes les surfaces. Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, ce qui entraîne des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, ces forces sont neutralisées, et on dit qu'elles s'adsorbent. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, ce qui en fait un phénomène toujours exothermique.

L'étude des équilibres d'adsorption permet de déterminer la charge maximale de séparation qui peut être obtenue dans des conditions thermodynamiques données. La vitesse à laquelle on atteint l'état d'équilibre dépend de l'étude cinétique d'adsorption, qui elle-même dépend de la vitesse à laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide. [9]

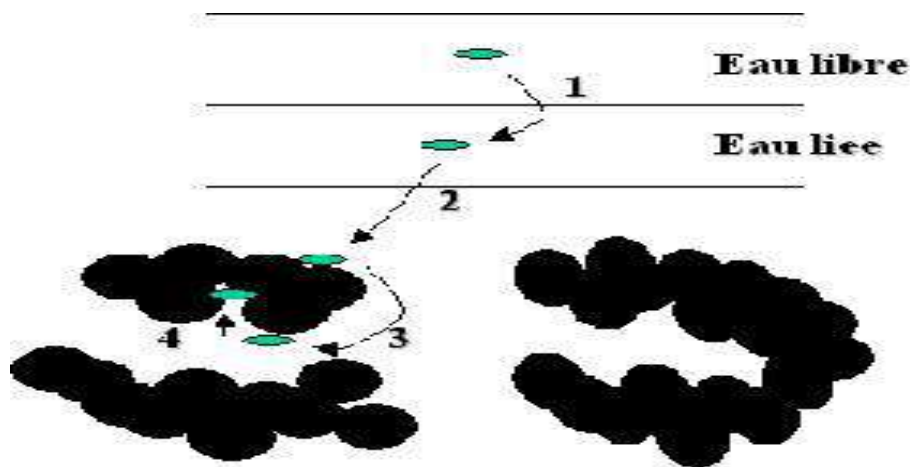


Figure II.2 : Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse

Etape 1: Transfert de la particule : **Très rapide**

Etape 2: Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du charbon : **Rapide**

Etape 3: Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration :
Lente

Etape 4: Adsorption dans un micropore : **Très rapide** [11]

2.4. Les facteurs influençant sur l'adsorption:

2.4.1. Paramètres liés à l'adsorbant:

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, il est important de prendre en compte les propriétés suivantes de l'adsorbant :

- a) Surface spécifique : La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est cruciale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale.
- b) Distribution des pores : La distribution poreuse ou la porosité est liée à la répartition de la taille des pores de l'adsorbant. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux
- c) Nature de l'adsorbant : Les adsorbants peuvent être classés en deux types : Les adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (charbon, graphite, talc, etc.). Les adsorbants polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Parmi ces adsorbants polaires, on peut citer les gels de silice et les différentes argiles. [5]

2.4.2. Paramètres liés à l'adsorbat:

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous. Les propriétés suivantes de l'adsorbat doivent être considérées :

- a) Solubilité : D'après la règle de Lundenius : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues.
- b) Polarité : En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.
- c) Nature de l'adsorbat : Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait affinité entre le solide et le soluté. [5]

2.4.3. Paramètres liés à la physico-chimie de la solution:

- a) pH: Le pH est un paramètre qui a un effet important sur les caractéristiques de l'adsorption. Ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption. Le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant. [5]
- b) Température: Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (adsorption physique), de sorte

qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

1.5. Classification des isothermes d'adsorption:

Les phénomènes d'adsorption sont représentés par des isothermes d'adsorption, qui montrent la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat en solution à l'équilibre avec l'adsorbat. La forme de ces isothermes suggère, mais ne confirme pas, le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les isothermes ont été classifiées en quatre types : type- C, L, H et S (Figure II.3). Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues, et sont considérées comme des isothermes hybrides des quatre types précédents.

L'isotherme de type- C (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine (Figure II.3.a). Le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et la concentration subsistante en solution est constant, quelle que soit la concentration. Cette isotherme est souvent utilisée comme une approximation de la réalité pour des gammes de concentration étroite ou pour des concentrations basses, mais elle peut conduire à des conclusions erronées si la phase solide possède une quantité limitée de sites d'adsorption.

L'isotherme de type- L décrit une saturation progressive du solide, avec une décroissance du rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et la concentration subsistant en solution quand la concentration augmente. La courbe est donc concave (Figure II.3.b), mais il est souvent difficile de déterminer à quel sous-groupe appartient une isotherme de type- L à partir de données expérimentales.

L'isotherme de type- H décrit une interaction forte entre l'adsorbat et l'adsorbant, avec une pente à l'origine très élevée (Figure II.3.c). Ce cas représente un cas extrême du type- L, où la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible.

L'isotherme de type-S décrit une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbant est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion (Figure II.3.d). Ce phénomène d'adsorption par coopération est également observé pour les surfactants et pour l'adsorption de certains métaux en présence d'un ligand soluble.

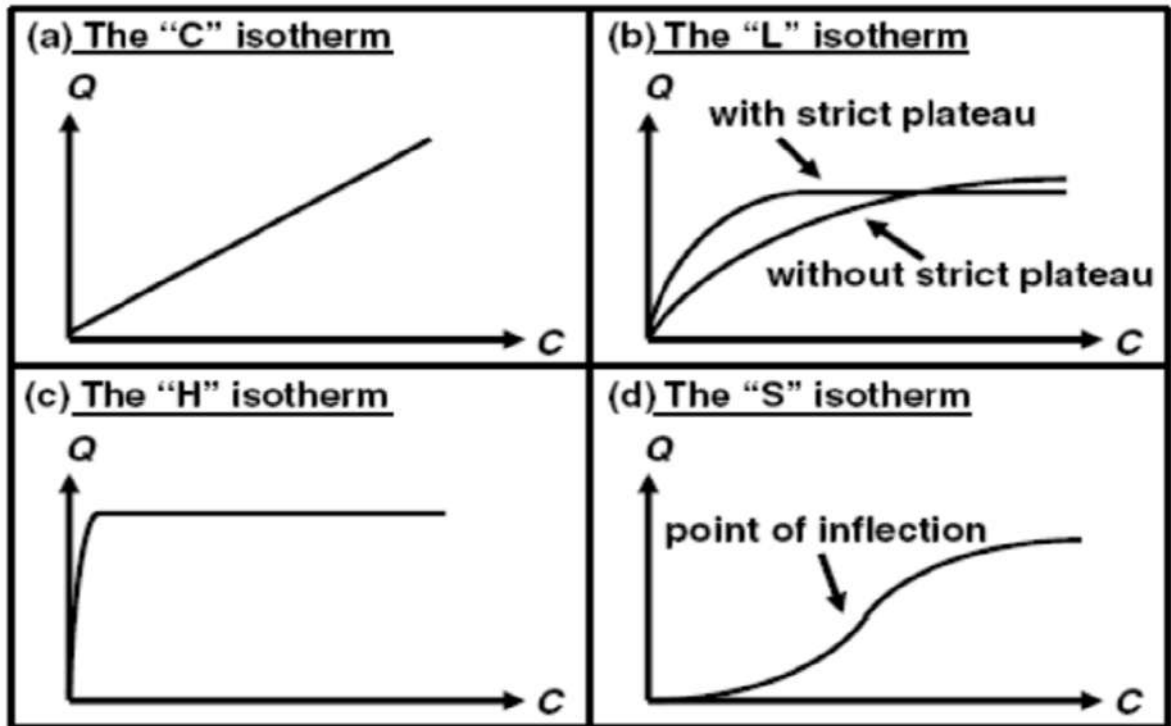


Figure II.3 : CLASSES des isothermes d'après Gilles et al. [11]

2.6. La thermodynamique de l'adsorption :

Lorsqu'un système subit une transformation, cela s'accompagne généralement d'une variation de l'énergie libre ΔG , qui est une fonction d'état. Comme pour toute réaction, l'adsorption de molécules à la surface d'un solide est accompagnée d'une variation de l'enthalpie ΔH et d'une variation de l'entropie ΔS . Ces énergies expriment les énergies d'interaction et l'arrangement des molécules dans la phase fluide et sur la surface, respectivement. L'énergie d'une molécule de soluté varie lorsqu'elle se rapproche de la surface et atteint un minimum à une certaine distance d'un site d'adsorption. Il est important de rappeler qu'un système thermodynamique évolue toujours vers un niveau énergétique plus bas, et pour qu'une réaction soit spontanée, la variation de l'énergie libre ΔG doit être négative.

Dans un processus d'adsorption, la variation de l'énergie libre ΔG_{ads} , à pression et température constantes, peut être exprimée selon l'équation (1) suivante :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (1) \quad [12]$$

3. Généralités sur le Charbon actif

3.1 Définition de CA:

Le charbon actif, également connu sous le nom de charbon activé, est une substance principalement noire qui se présente sous forme de granulés ou de poudre, composée principalement de matière carbonée à structure poreuse. Grâce à cette porosité, le charbon actif possède une surface développée énorme, avec un gramme de charbon actif pouvant atteindre une surface interne de plus de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui est responsable de ses propriétés d'adsorption. L'adsorption est un phénomène physique ou chimique dans lequel les particules de déchets liquides ou gazeux adhèrent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de l'interface entre l'adsorbant et l'adsorbat, ainsi que des propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant. Les forces à la surface du solide peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption. [3]

3.2. Définition de CAC:

Le charbon actif commercial est un matériau solide et poreux produit en chauffant des matières organiques à haute masse moléculaire, telles que le charbon ou les coquilles de noix de coco, dans des conditions particulières. Le carbone activé se distingue par sa surface étendue qui lui confère la capacité d'absorber et de filtrer les substances nocives et les gaz toxiques de l'air, de l'eau et des solutions chimiques. Le carbone activé commercial est utilisé dans de nombreuses applications industrielles, telles que la purification de l'eau et de l'air, la production de batteries et de produits chimiques, ainsi que dans les industries pharmaceutique et alimentaire.



Figure II.4 : Image représente les formes de charbon actif

3.3. Caractéristiques Le charbon actif commercial:

1- Grande surface : le carbone activé se caractérise par sa surface étendue, qui varie entre 500 et 1500 mètres carrés par gramme, ce qui lui permet d'absorber de grandes quantités de substances nocives de l'air et de l'eau.

2- Porosité : le carbone activé contient de petits pores répartis régulièrement sur sa surface, ce qui augmente son efficacité d'absorption et de filtration.

3- Grande capacité d'absorption : le carbone activé se distingue par sa capacité élevée à absorber les substances nocives et les gaz toxiques, tels que les métaux lourds et les composés organiques volatils.

4- Grande efficacité : le carbone activé commercial est efficace pour éliminer les impuretés et les odeurs désagréables des liquides et des gaz.

5- Utilisations variées : le carbone activé commercial est utilisé dans de nombreux domaines tels que la purification de l'eau et de l'air, la production de médicaments et d'aliments, ainsi que dans les industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques.

6- Respectueux de l'environnement : le carbone activé commercial est respectueux de l'environnement, car il peut être réutilisé après avoir été nettoyé et renouvelé, et il est également biodégradable.

3.4. Production de charbon actif:

3.4.1. La carbonisation:

Le processus en question consiste à exposer l'échantillon à des températures élevées (entre 400 et 600°C) dans une atmosphère inerte, ce qui permet d'éliminer une partie des éléments hétérogènes (oxygène, hydrogène, azote) sous forme gazeuse, tout en formant un produit carboné solide à structure poreuse. [13]

3.4.2. L'activation:

L'activation des matériaux est un processus visant à développer leur structure poreuse. Il existe deux méthodes d'activation : l'activation physique et l'activation chimique. Dans l'activation physique, le matériau carbonisé est soumis à une atmosphère contrôlée en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau à une température élevée de 1000 °C. Dans l'activation chimique, un agent chimique tel que le chlorure de zinc, l'acide phosphorique ou sulfurique est utilisé pour favoriser la déshydratation et une réorganisation structurale à des températures plus basses, comprises entre 400 et 600 °C, en présence de catalyseurs tels que le P_2O_5 ou le $ZnCl_2$. [14]

3.5. Le charbon actif ferromagnétique:

Le charbon actif est un adsorbant largement utilisé en raison de ses propriétés telles que sa surface spécifique élevée, sa porosité, sa résistance chimique et sa stabilité thermique. Cependant, dans les processus en phase liquide-solide, il peut souvent poser des problèmes de séparation. La technologie magnétique offre une solution efficace pour séparer et récupérer le charbon actif épuisé en utilisant un processus magnétique simple. Au cours des dernières années, la préparation et l'application de charbons actifs magnétiques ont suscité une attention croissante. Plusieurs travaux ont été réalisés pour fabriquer des charbons actifs magnétisés en une ou deux étapes, ce qui souligne l'importance de ce matériau. Ils ont été utilisés pour éliminer des polluants de diverses origines et ont également facilité la séparation des deux phases solide/liquide. [15]

3.6. Adsorption sur charbon actif:

Le charbon actif est un matériau obtenu à partir de matières organiques carbonisées, puis activées. Il peut prendre la forme de poudre ou de grains et présente une surface spécifique élevée (700-1500 m²/g) ainsi qu'une porosité importante. C'est l'un des adsorbants les plus anciens et les plus utilisés, notamment pour éliminer les ions de métaux lourds lors du traitement des polluants organiques. Cependant, sa capacité à adsorber et à éliminer certains ions métalliques tels que Mn, Pb, Co, et Zn est plutôt faible, ce qui constitue l'un de ses défauts. [3]

4. Conclusion:

Dans ce chapitre, nous concluons que le phénomène d'adsorption est défini comme une réaction de surface. Deux types d'adsorbants ont été cités, parmi ces adsorbants le charbon actif est le plus réactif. Pour la dernière répartition des déchets organiques, il est possible de définir l'adsorption comme une interaction de surface par laquelle des molécules de gaz ou de liquide adhèrent aux surfaces solides des sorbants selon différents processus plus ou moins intenses : la chimisorption. Le processus d'adsorption peut être décrit à l'aide d'isothermes, qui peuvent être modélisés. Parmi les modèles les plus utilisés ; Modèles de Langmuir et Freundlich.

Chapitre III
Partie
expérimental

1. Introduction:

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

Les expériences menées ont porté principalement sur:

- Préparation des absorbantes à partir de résidus de dattes (Hachef)
- Préparation d'une solution de nitrate de Nickel
- Détermination de quelques paramètres physiques et chimiques
- Essai d'absorption de nitrate de Nickel sur charbon actif
- L'étude des facteurs affectant l'absorption des absorbantes :
 1. Temps de contact
 2. la concentration initiale
 3. la masse de l'adsorbant
 4. PH
- Comparaison de la capacité d'adsorption des absorbants préparés et de charbon actif Commercial.

2. Matériels et produit:

Tableau III.1: Matériels et produits utilisez

Les matériels	Les produits
- Balance	-Résidus de datte
- Etuve	- Eau distillée
- Agitateurs magnétiques	- FeSO₄,7H₂O
- Barreau magnétiques, aimant	- Fe₂O₁₂S₃
- Thermomètre	- Na OH
-Multi paramétrés (pour mesure le pH et la conductivité)	- H₃PO₄
- Spectrophotométrie UV-vis	- Ni(NO₃)₂, 6H₂O
	-C ₁₀ H ₁₄ O ₈ Na ₂ N ₂ , 2H ₂ (EDTA)

3. Choix des biomasses:

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

4. Généralités sur la biomasse utilisée:

Le charbon actif ferromagnétique préparé en laboratoire a et fabriqué à partie de la biomasse qui a été de rebuts de datte (Hachef) est le fruit du palmier dattier, et c'est l'un des fruits réputés pour sa haute valeur nutritive. Cette dernière a été lavée, séché puis broyée pour faciliter et optimiser la carbonisation.



Figure III.1: Résidus de datte (Hchef)

Tableau III.2 : Paramètres physique de résidus de datte (Hchef) [3]

Les paramètres	Résidus de datte (hachef)
L'humidité	9.06%
Le saucer totaux	48.49%
Les sels minéraux	3.16%

5. Préparation et caractérisation d'adsorbant :

5.1. Préparation D'adsorbant :

Le charbon actif ferromagnétique a été préparé en laboratoire à partir les résidus de datte (Hachef) provenant d'Ouargla. La biomasse a été lavée, séchée puis broyée pour faciliter et optimiser la carbonisation.

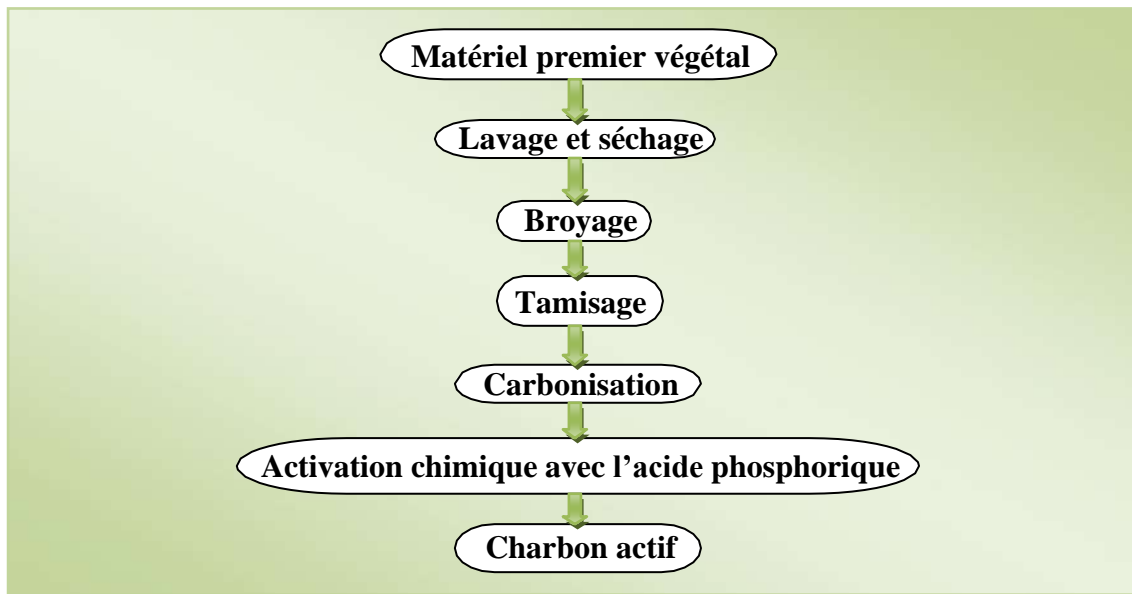


Figure III.2: Etapes de fabrication du charbon actif

*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 :-Ajouter 10ml d'acide phosphorique au résidu de dattes broyées et ajouter de l'eau distillée jusqu'à ce que nous atteignons 100ml après quoi nous l'entrons dans le séchoir pendant 4 h à 65°C.

* 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°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°C).

5.1.1. Mode D'opération:

Dans un bécher de 250 ml, on ajouté 100 ml d'eau déminéralisé.

On ajouté 4g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ et 4g de $Fe_2O_3 \cdot S_3$ et sous agitation (300tr/min) à 80-90°C Après 5min de l'agitation, on ajoute 2 g de charbon actif préparé, et on a la laisser 45min.

Un précipité noir se forme. Pendant les derniers 15min, on ajoute des gouttes de solution de Na OH saturé (SM).

On a fait la filtration par le papé filtre ainsi que lavage de produit et on a le met dans l'étuve pendant 4h et sous la température de 70°C.

Remarque : les étapes sont faites quatre fois, l'une pour l'échantillon de CAF carbonisé à 400°C et l'autre pour l'échantillon de CAF carbonisé à 700°C et la même étape se fait avec des dattes régulières et avec du charbon actif commercial.

5.2. Caractérisation d'adsorbants:

5.2.1. Physique: Le ph et la conductivité des adsorbants préparés ont été mesurés par le multi paramètres HANNA.



Figure III.3 : Multi paramètres HANNA

Tableau III.3 : Caractérisation d'adsorbant physique [3]

	CAF 400°C	CAF 700°C
PH	11.45	11.70
La conductivité (us)	2374	2560
P (g/cm^3)	78	54

5.2.2. Chimique:

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et d'en déduire le degré de rugosité de la surface. (KHALFAOUI A, 2012).

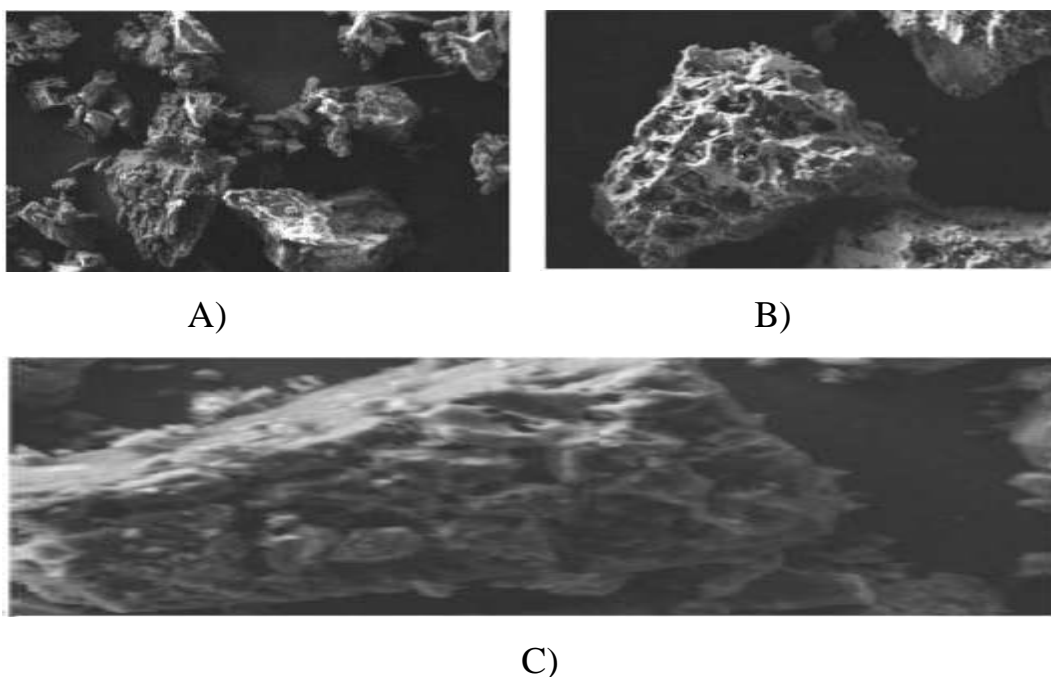


Figure III.4 : Image MEB de la biomasse broyée. A) Biomass (1.00Kx), B) CAF 400°C (1.00Kx), C) CAF 700°C (2.50Kx)

5.3. Préparation de solution dénitrate de nickel:

On a préparé une solution de nitrate de nickel pour la préparation de la solution mère ; ont pesé 0.1 g de sel de nickel et on a met dans 100 ml d'eau déminéralisé. (La concentration de nickel est de 0.1 mmol/l).

Une solution de concentration de 0.05 mmol/l et de 0.025 mmol/l de volume 100 ml a été préparée par la dilution de la solution précédente grâce à la relation suivante :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

C_1 : C'est une concentration initiale

V_1 : C'est un volume initial

C_2 : C'est une concentration finale

V_2 : C'est un volume final

6. Etude d'adsorption:

Des expériences d'adsorption en batch ont été dans bécher 100 ml avec l'ajout de 1.46 g d'adsorbant et 0.1 mg de nitrate de nickel placé sur un agitateur. Toutes les expériences sont réalisées à la température ambiante. Les mélanges sont portés a agités pendant un temps de contact de 0 à 60 min. Le pH été ajusté par l'ajout de solution de Na OH^- ou de H_3PO_4 Après chaque expérience ; le contenu a été filtré par du papier filtre. La concentration des ions Ni après filtration est déterminée par une spectrophotométrie UV-Visible.

6.1. Application de CAF sur l'adsorption des métaux lourds (Ni):

Dans une étude sur l'adsorption des métaux lourds (Ni) par l'adsorbant préparé a été effectuée en faisant varier certains paramètre este que : le temps de contact, le pH, et la température. Le but de cette étude est de déterminer l'influence de ces paramètres sur le taux ainsi que la capacité d'adsorption de CAF. Dans toutes les expériences, le volume de la solution ; la concentration de nitrate de Nickel et la masse d'adsorbant sont respectivement (500 ml ; 0.05 mmol/l et 0.1 g). Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés (15, 30, 45 et 60 min) et sont séparés du solide par filtration sur un papier filtre pour l'analyse de la concentration de métal qui est effectuée par spectromètre de paillasse UV-Visible.

6.1.1. Effet de temps de contact:

Après chaque 15 min, 5 ml de solution a été prélevé et filtré afin de mesurer la concentration résiduelle.

6.1.2. Effet de pH:

Dans cette étude on a fait varier le pH des solutions on ajoutant des gouttes de NaOH^- (de concentration=0.1mmol/l) pour un milieu basique et quelque gouttes de H_3PO_4 (concentré) pour un milieu acide.

6.1.3. Effet de concentration:

L'effet des concentrations initiales en métal a été étudié par la même procédure que précédemment en variant la concentration initiale entre 0.025 et 0.05mmol/l.

6.1.4. Effet de la masse de l'adsorbant:

La masse de l'adsorbant est aussi un facteur important dans le processus d'adsorption des cations métalliques. L'effet de cofacteur a été étudié en faisant varier la masse de 0.1g, et 0.05 g dans les conditions expérimentales suivantes : $C_0=0.05$ mmol/L, $t= 60$ mn.

6.2. Rendement :

6.2.1. Rendement de synthèse des charbons actif préparés :

Le rendement est une caractéristique quantitative importante pour les charbons actifs. Elle traduit la perte de masse lors de la pyrolyse. Cette perte de masse indique le degré d'activation. L'expression du rendement est donnée par la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100$$

R : C'est Le rendement de synthèse des charbons actif préparés (%)

m_i : C'est la masse initiale d'adsorbant (charbon actif préparé) (g)

m_f : C'est la masse finale d'adsorbant (après l'activation) (g)

6.2.2. Détermination du taux d'adsorption:

Pour calculer le taux de métaux adsorbés (T), nous avons utilisé l'expression suivante :

$$T(\%) = \frac{C_0 - C_r}{C_r} \cdot 100$$

Avec :

C_0 : C'est la concentration initiale de la solution

C_r : C'est la concentration résiduelle de la solution

6.2.3. Détermination de capacité d'adsorption:

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau, notée q_e et exprimée en mg de métal/g d'adsorbant, elle est définie par la formule suivante (ABOUA N et al, 2018) :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V$$

Avec :

q_t : C'est la 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)

7. conclusion:

Au cours de ce chapitre, Nous avons abordé de la matériels et produit utilisé dans les expériences et la biomasse utilisée, en plus la préparation et caractérisation d'adsorbant.

Chapitre IV

Résultats et discussions

1. Introduction:

Au cours de ces travaux, une étude de l'absorption des métaux lourds sur adsorbant (CAF) a été menée dans diverses conditions. Rappelons que notre objectif est de contribuer à la recherche de nanomatériaux pour le traitement de l'eau contaminée. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'une étude visant à évaluer la capacité et le taux d'absorption des CAF. Nous avons utilisé le nickel comme polluant typique. Pour mener notre étude, nous avons effectué des tests sur le processus d'adsorption tels que l'effet de concentration, l'effet du temps de contact et l'effet du pH afin de déterminer l'efficacité de notre matériau adsorbant.

2. Calculé le rendement de synthèse des charbons actifs préparés:

Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Rendement de synthèse des charbons actifs préparés

	CAF 400C°	CAF 700C°
$m_i(g)$	2	2
$m_f(g)$	4	2.5
R(%)	10	25

3. L'étude de l'adsorption :

3.1. Résultats de dosage par spectrophotométrie UV-Visible :

Après avoir prélevé un échantillon de la solution et l'avoir dilué pour mesurer son absorbance dans le spectrophotomètre UV, nous avons obtenu les résultats suivants.

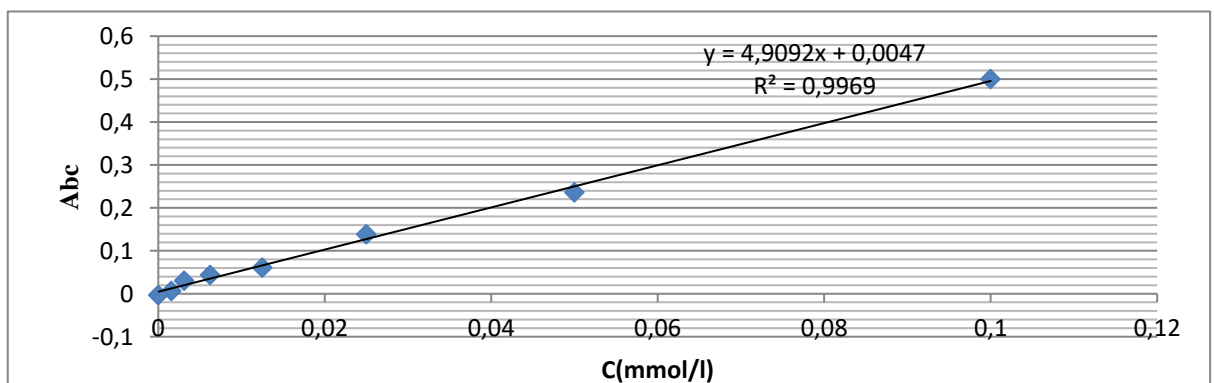


Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage de nickel

3.2. Etude de l'effet du temps de contact:

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

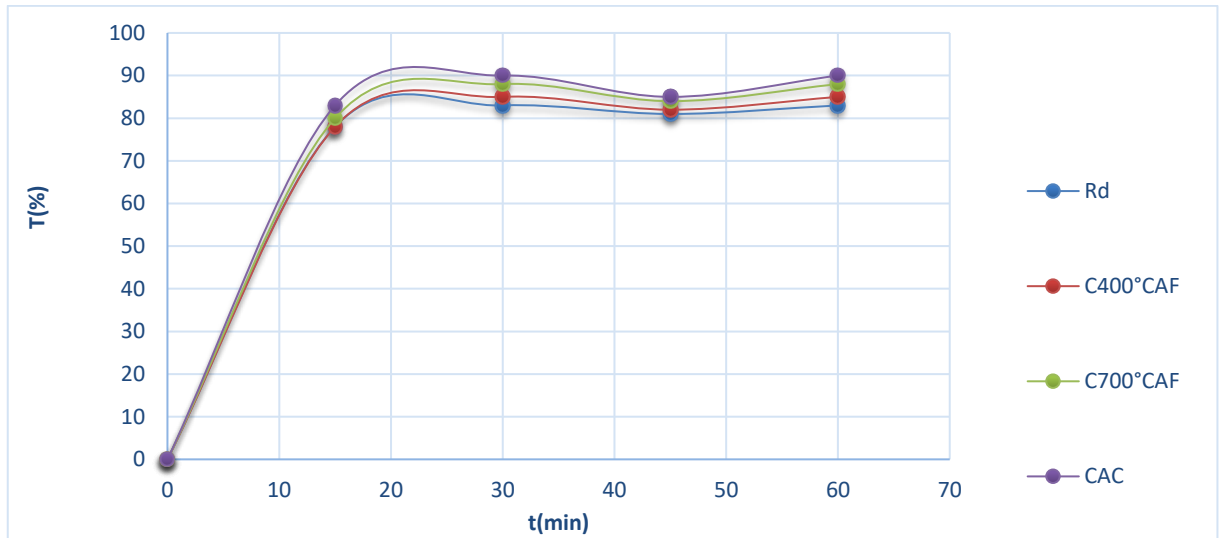


Figure IV.2 : Variation du taux d'adsorption en fonction du temps de contact.

On remarque que la capacité d'adsorption augmente pendant les 15 premières minutes, puis augmente jusqu'à 30 minutes, puis reste quasiment constante. Où le taux d'adsorption était d'environ (88%) dans le cas du CAF700°C, ce qui est le plus proche de CAC (90%), ce qui confirme sa grande capacité par rapport au CAF400°C (85%) et au Rd (83%).

3.3. Etude de l'effet de la concentration initiale:

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

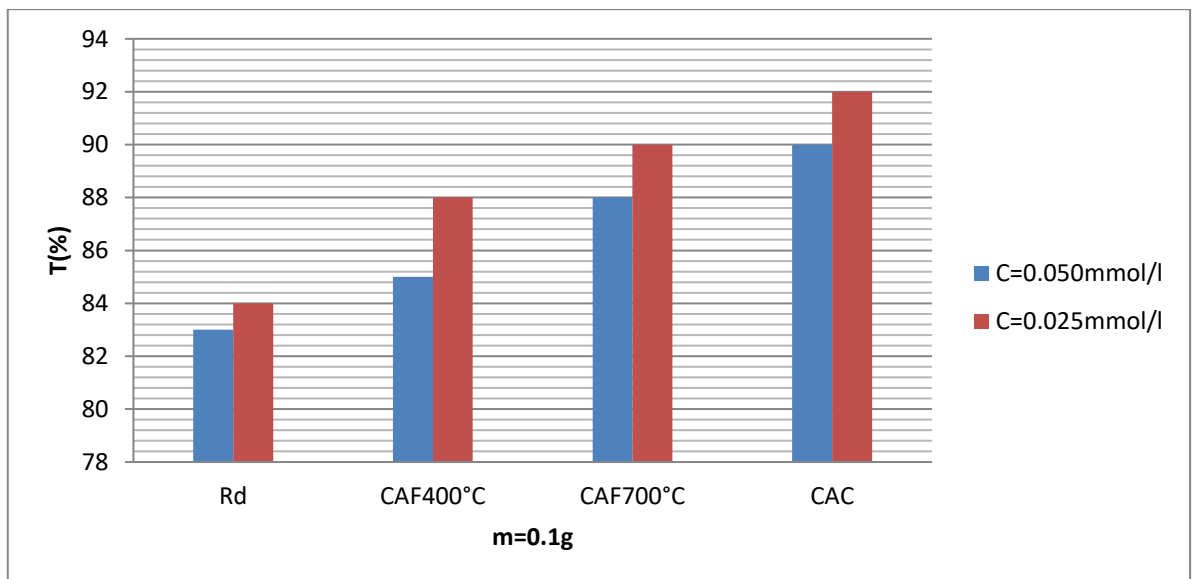


Figure IV.3 : Variation du taux d'adsorption du Ni en fonction de la concentration initiale

Plus la concentration initiale de l'ion Ni est faible, plus le taux d'adsorption est élevé pour tous les adsorbants, ce qui indique qu'il existe une relation inverse.

3.4. Effet de la masse de l'adsorbant:

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

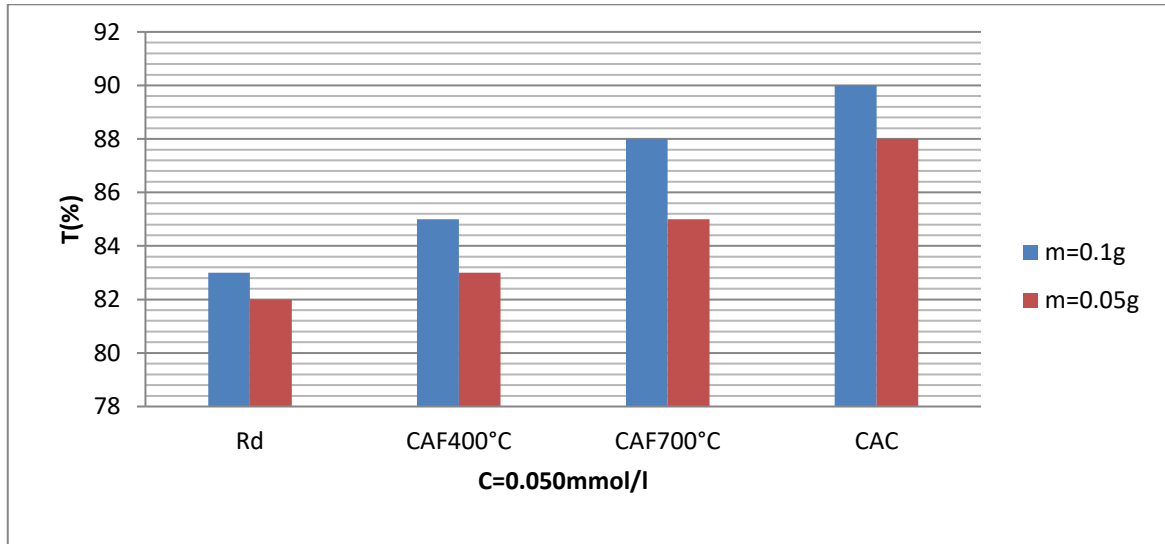


Figure IV.4 : Variation du taux d'adsorption du Ni en fonction du masse de l'adsorbant

Plus la masse de l'adsorbant est grande, plus le taux d'adsorbant est élevé et plus le taux d'adsorption est élevé. Le taux d'adsorption et la capacité augmentent avec la masse de l'adsorbant, c'est-à-dire qu'il existe une relation directe.

3.5. Effet de pH :

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

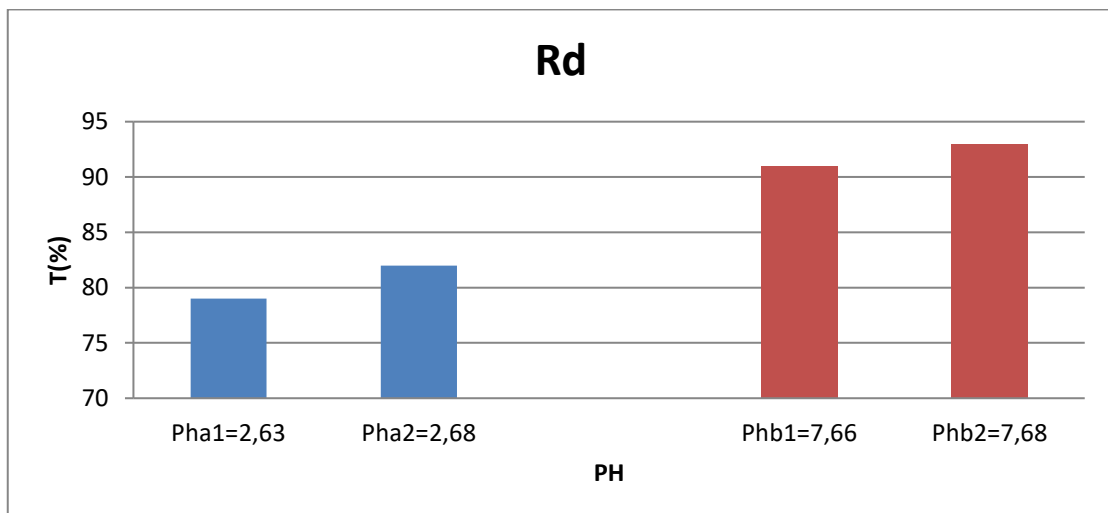


Figure IV.5: Variation du taux d'adsorption du Ni en fonction du PH pour Rd

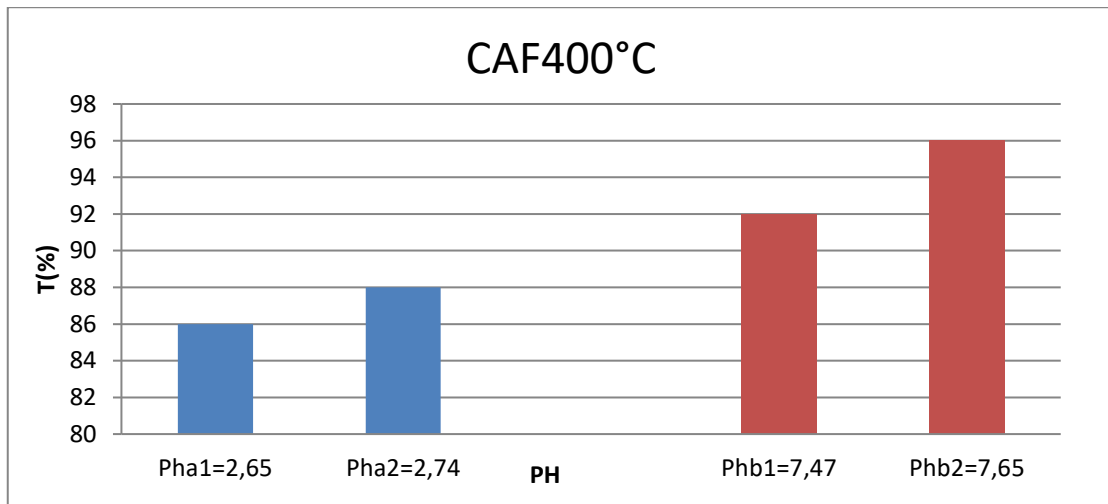


Figure IV.6 : Variation du taux d'adsorption du Ni en fonction du PH pour CAF400°C

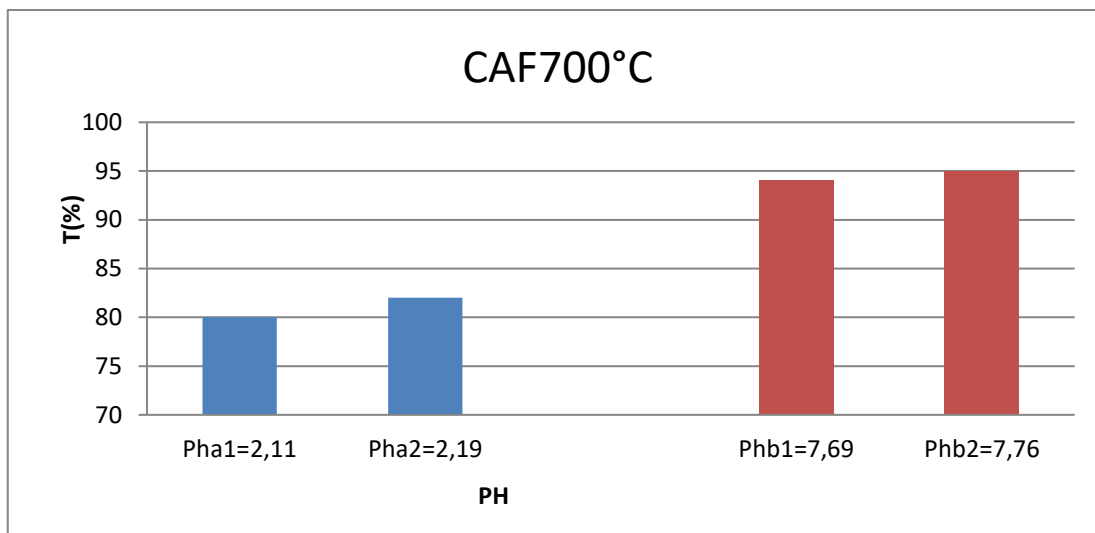


Figure IV.7 : Variation du taux d'adsorption du Ni en fonction du PH pour CAF700°C

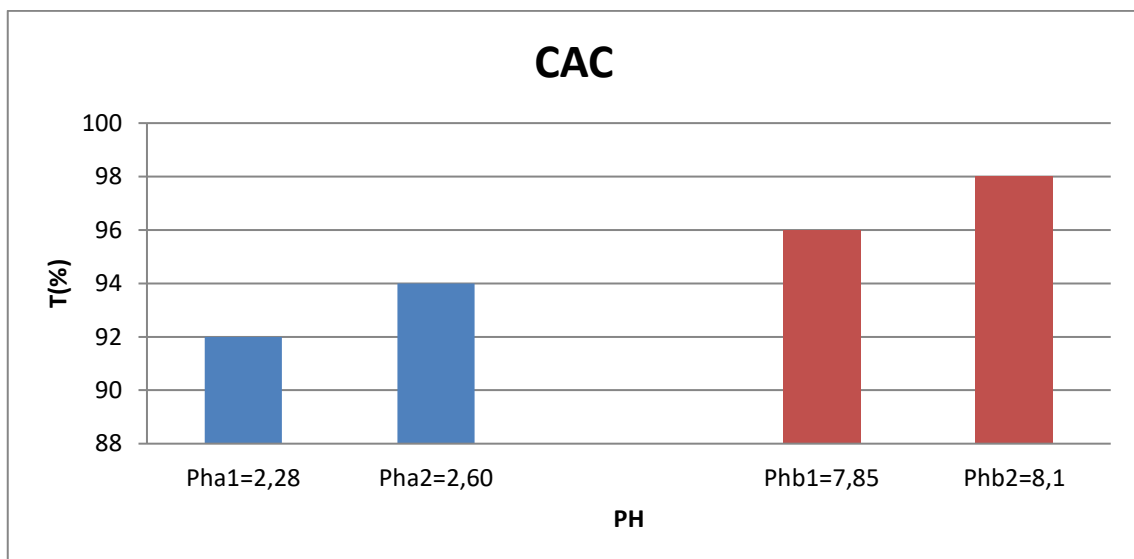


Figure IV.8 : Variation du taux d'adsorption du Ni en fonction du PH pour CAC

Plus le pH est élevé, plus le taux d'adsorption est élevé, et en milieu basique (PH b), le taux d'adsorption est meilleur qu'en milieu acide (PH a).

3.6. Etude de l'isotherme d'adsorption :

Pour étudier l'isotherme, nous appliquons les modèles de Langmuir, Freundlich, où la relation linéaire pour chaque modèle est donnée respectivement comme suit :

$$1/q_e = \frac{1}{K_L \cdot q_m} \cdot 1/C_e + 1/q_m$$

$$\text{Log}q_e = \frac{1}{n} \cdot \text{Log}C_e + \text{Log}K_f$$

Avec :

q_e : La quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant ($\text{mg} \cdot g^{-1}$).

q_m : La quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée ($\text{mg} \cdot g^{-1}$).

C_e : La concentration à l'équilibre ($\text{mg} \cdot L^{-1}$).

K_L : Constante d'énergie d'adsorption ($L \cdot \text{mg}^{-1}$)

$1/n$: Intensité d'adsorption

K_f : Constante de Freundlich

Grâce à la relation linéaire pour chaque modèle, nous dessinons les courbes isotherme, puis calculons les quantités requises en fonction des valeurs de la pente et d'intersection avec l'axe y. Les figures suivantes montrent les courbes des modèles isothermes telles qu'elles sont présentées dans les tableaux IV.2 et IV.3 Les résultats du calcul des expressions plus les valeurs du coefficient de corrélation R^2 pour chaque courbe.

3.6.1. Modèle de Langmuir: Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux et les figures ci-dessous :

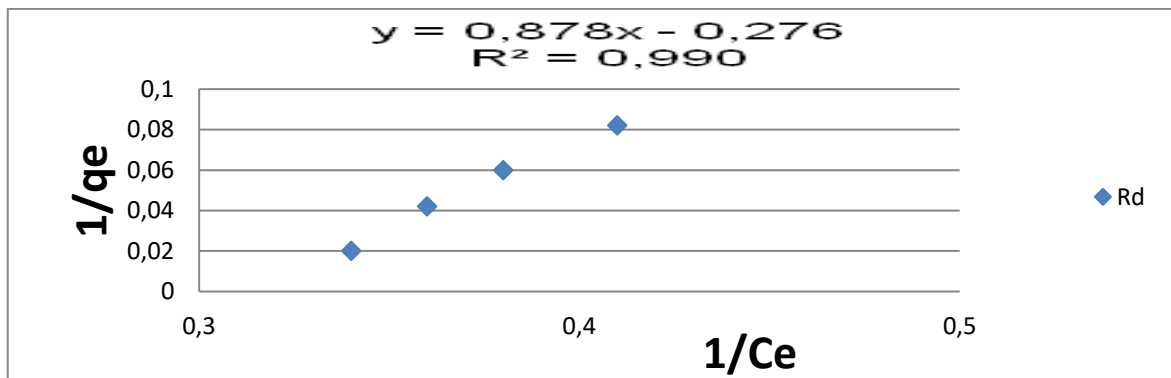


Figure IV.9 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour Rd

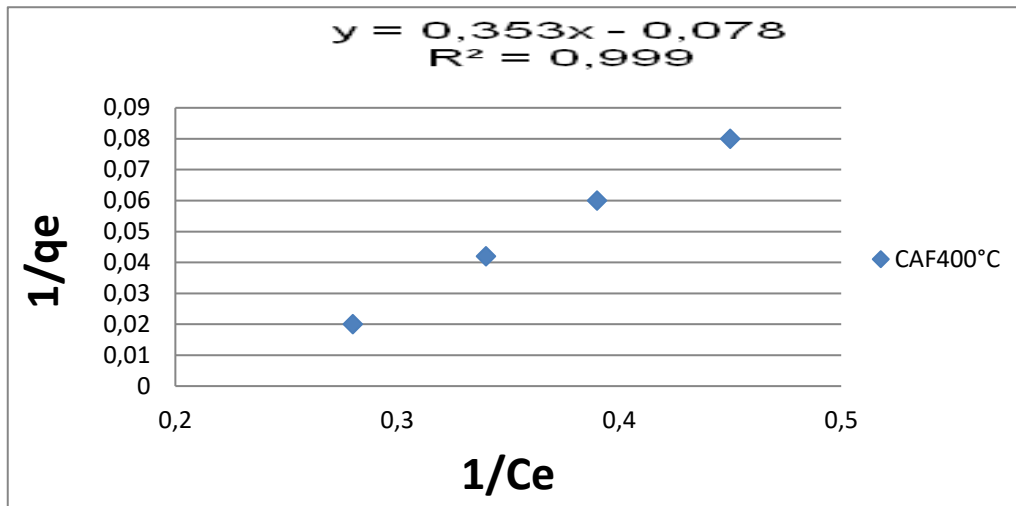


Figure IV.10 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF 400°C°

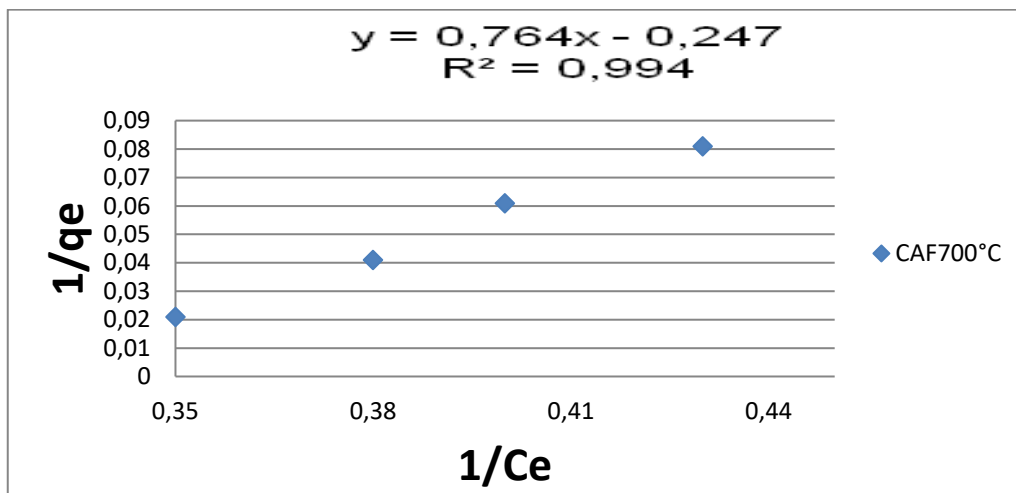


Figure IV.11 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAF 700°C°

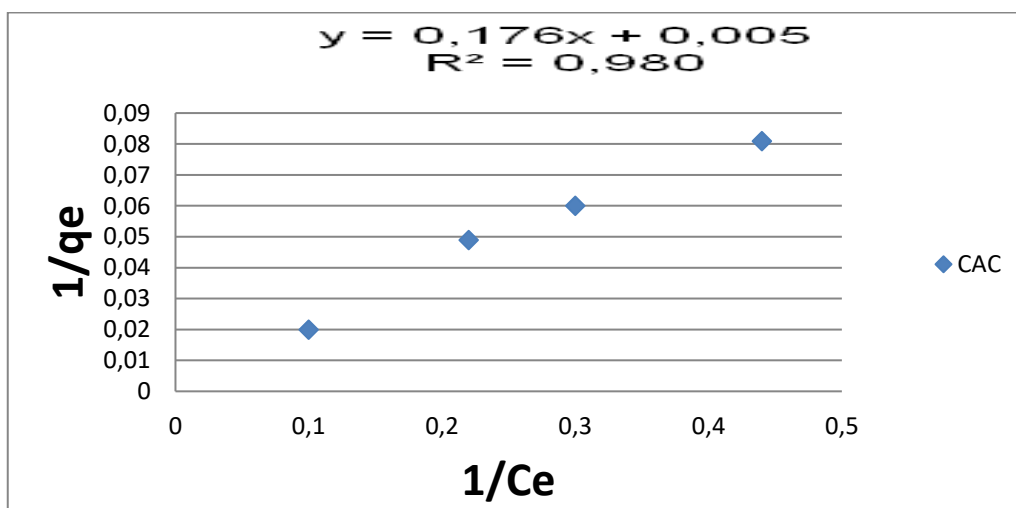


Figure IV.12 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CAC

Tableau IV.2 : Valeurs des constantes de l'isotherme de Langmuir

Adsorbant	q_m	K_L	R^2
Rd	3.62	0.31	0.990
CAF400°C	12.82	0.22	0.999
CAF700°C	4.04	0.32	0.994
CAC	200	0.028	0.980

3.6.2. Modèle de Freundlich:

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

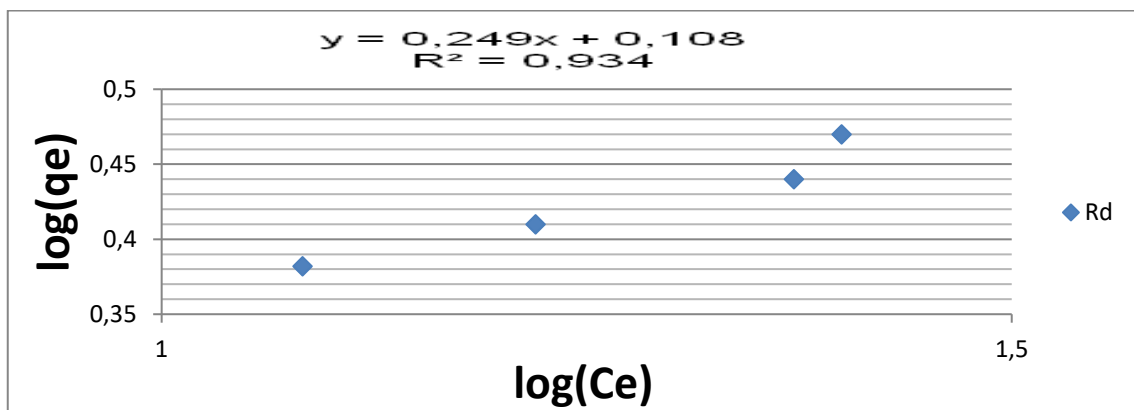


Figure IV.13 : Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour Rd

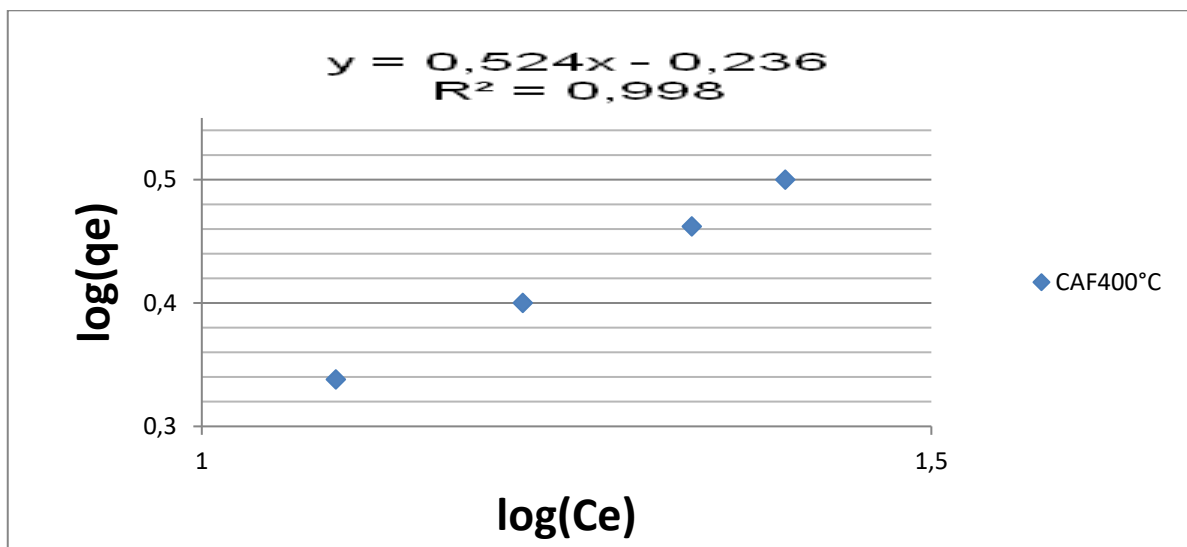


Figure IV.14 : Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF 400°C

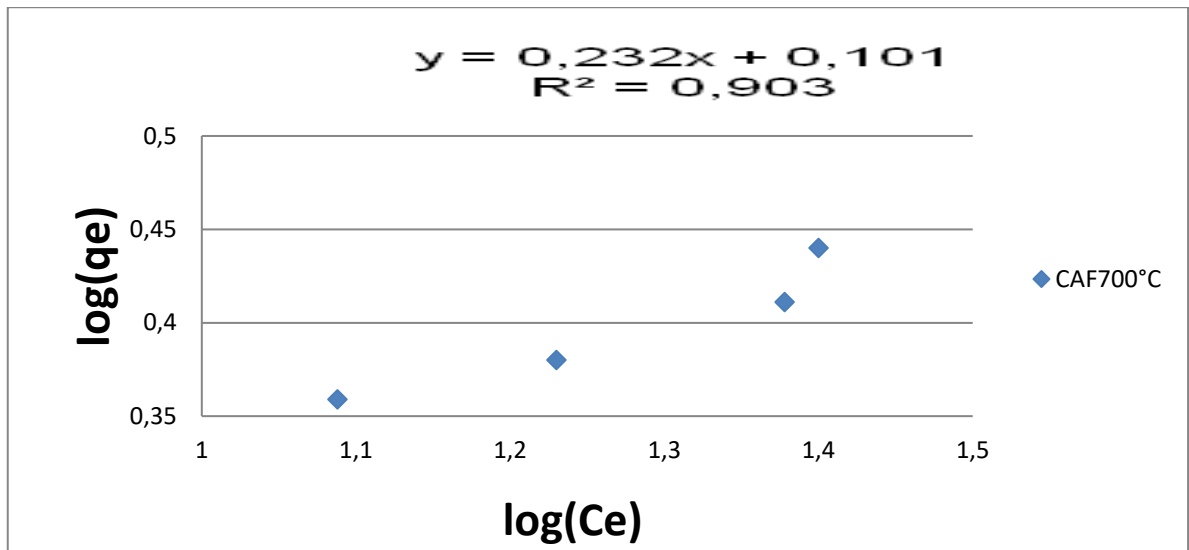


Figure IV.15: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAF 700°C°

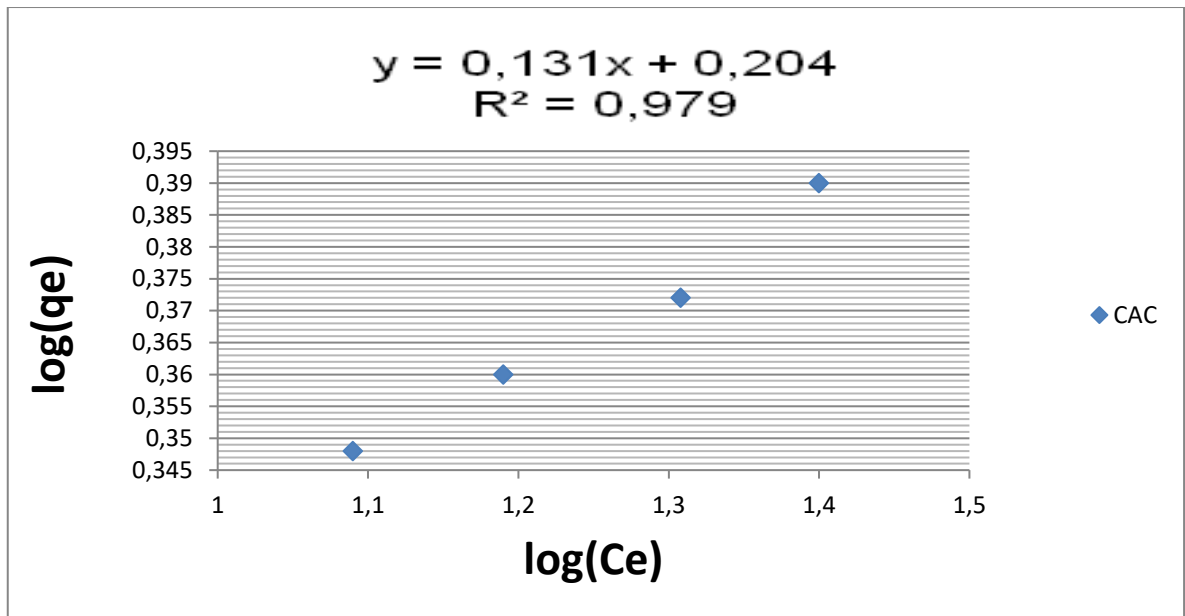


Figure IV.16 : Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CAC

Tableau IV.3 : Valeurs des constantes de l'isotherme de Freundlich

Adsorbant	n	K_f	R^2
Rd	4.01	1.28	0.934
CAF400°C	1.9	1.78	0.998
CAF700°C	4.31	1.26	0.903
CAC	7.63	1.59	0.979

Sur la base des résultats de l'étude de l'isotherme présentés dans les deux tableaux IV.2 et IV.3 et à travers les valeurs des coefficients de corrélation R^2 pour chaque modèle, nous notons que l'isotherme Langmuir montre une grande concordance ($R^2 \cong 1$) par rapport au modèle de Freundlich.

3.7. Etude de la cinétique d'adsorption:

Pour l'étude de la cinétique d'adsorption, nous appliquons les modèles du premier et du second ordre dont la relation linéaire est donnée respectivement comme suit :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - K/2.303 \cdot t$$

$$t/q_t = 1/q_e \cdot t + 1/K \cdot q_e^2$$

Avec :

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (min^{-1}).

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$).

En utilisant la relation linéaire de chaque modèle, nous dessinons des courbes cinétiques d'adsorption, puis calculons les valeurs requises en fonction des valeurs de pente et d'intersection avec l'axe des y . Les figures suivantes montrent les courbes du modèle cinétique comme indiqué dans les tableaux IV.4 et IV.5 Les résultats du calcul des valeurs plus les valeurs du coefficient de corrélation R^2 pour chaque courbe.

3.7.1. Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre:

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

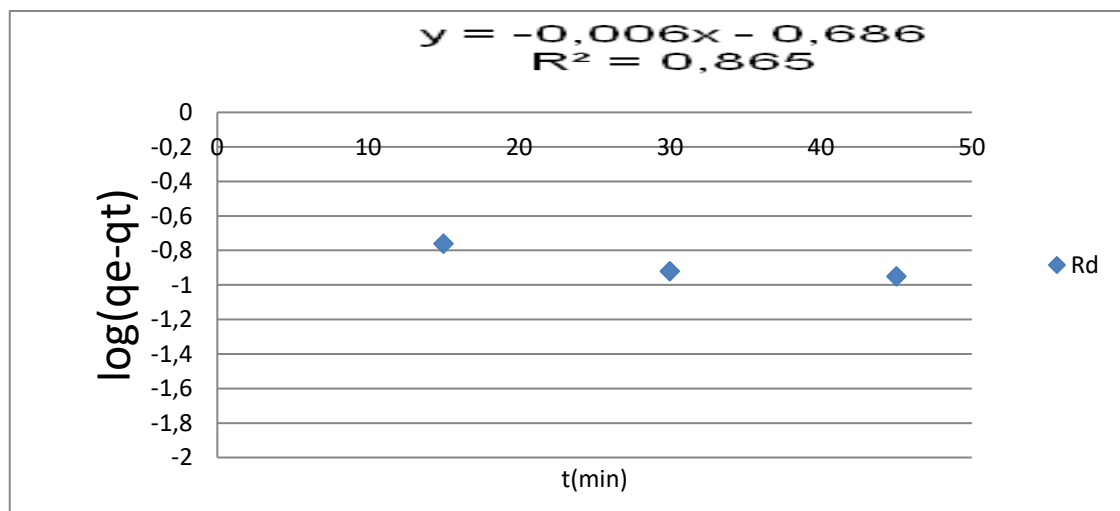


Figure IV.17: Cinétique du pseudo-premier ordre pour Rd

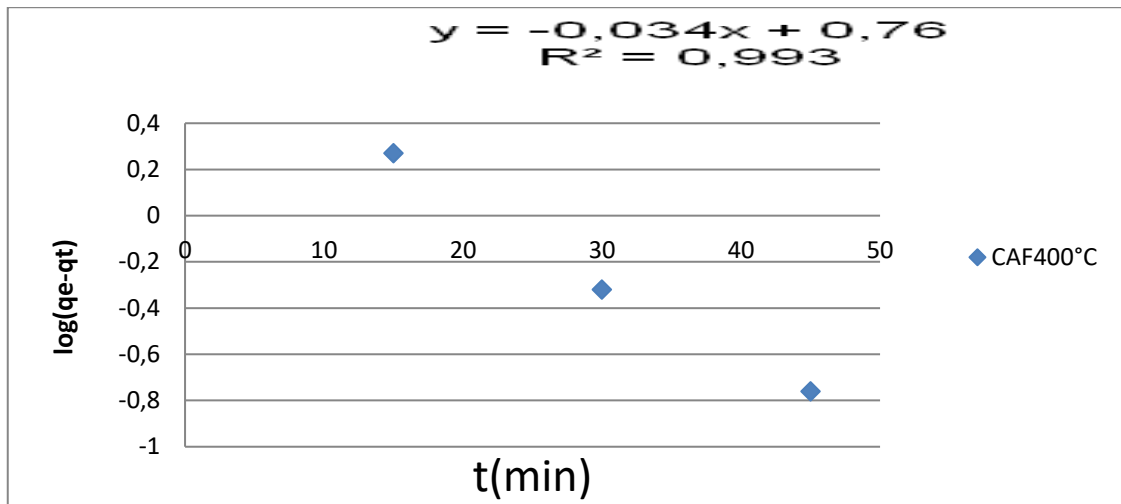


Figure IV.18: Cinétique du pseudo-premier ordre pour CAF400°C

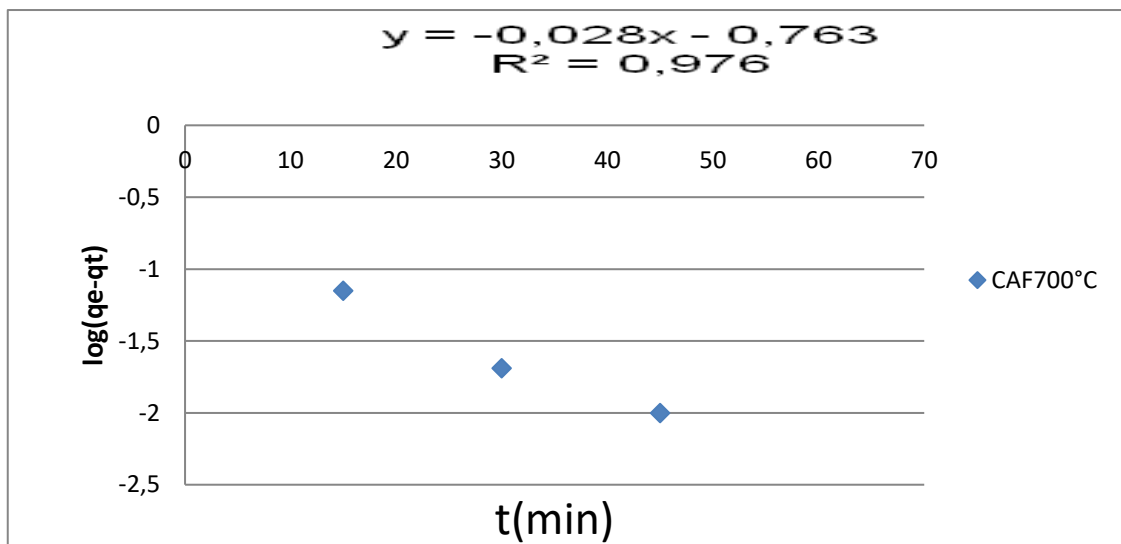


Figure IV.19: Cinétique du pseudo-premier ordre pour CAF700°C

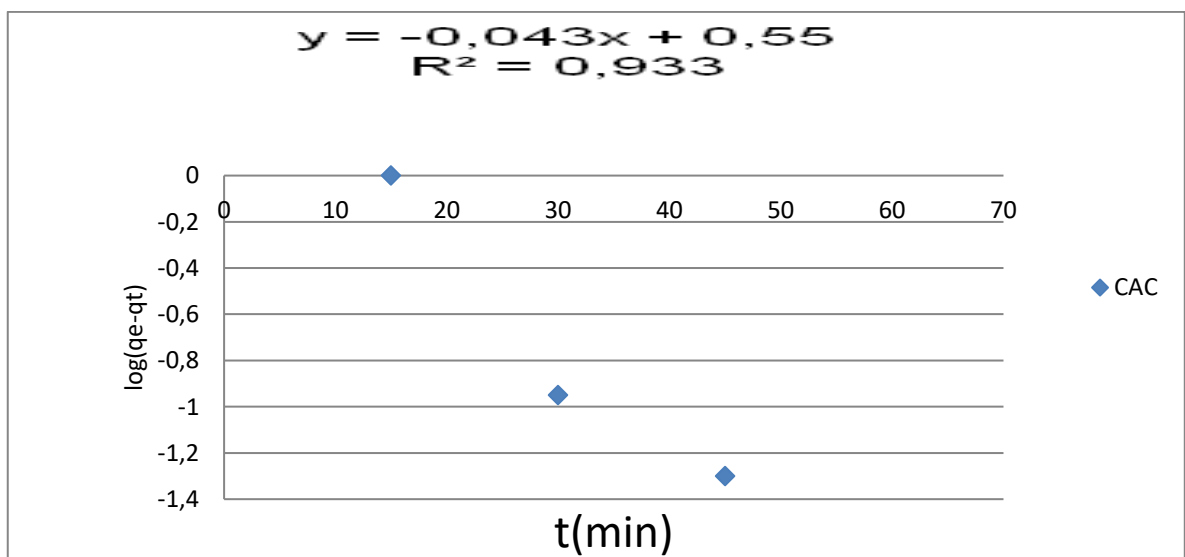


Figure IV.20: Cinétique du pseudo-premier ordre pour CAC

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.4: Valeurs des constantes cinétiques du pseudo premier ordre

adsorbant	q_{e1}	K_1	R^2
Rd	4.85	0.01	0.865
CAF400°C	5.75	0.07	0.993
CAF700°C	5.79	0.06	0.976
CAC	3.54	0.09	0.933

3.7.2. Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre :

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

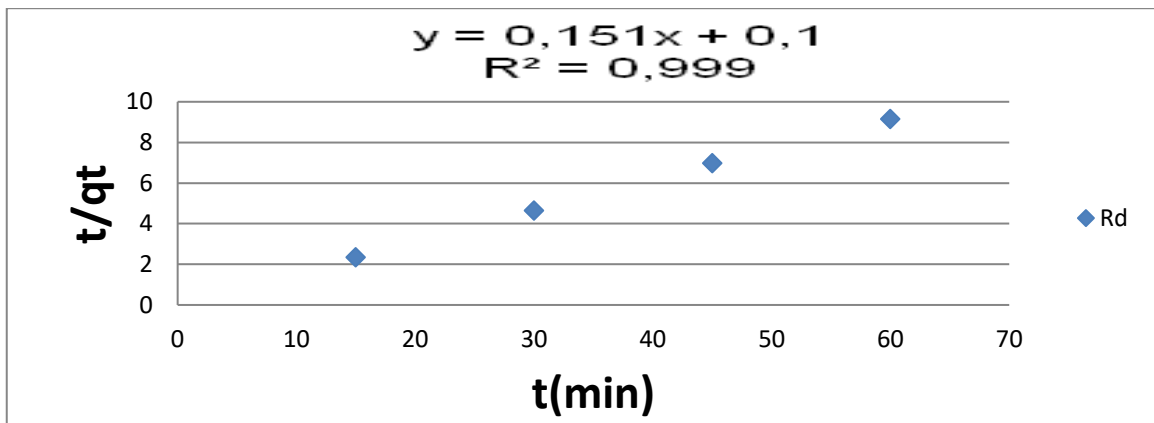


Figure IV.21 : Cinétique du pseudo-second ordre pour Rd

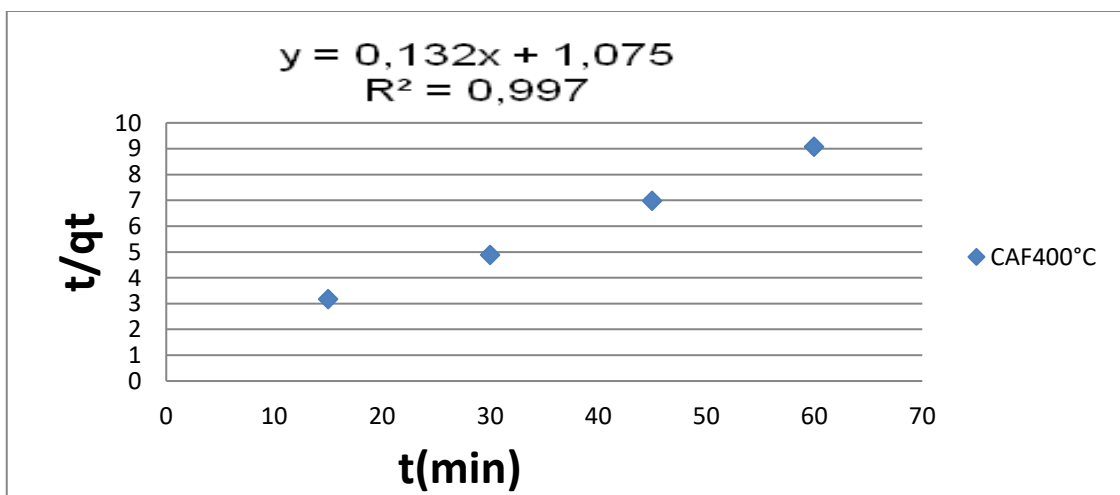


Figure IV.22 : Cinétique du pseudo-second ordre pour CAF400°C

Chapitre IV : Résultats et discussions

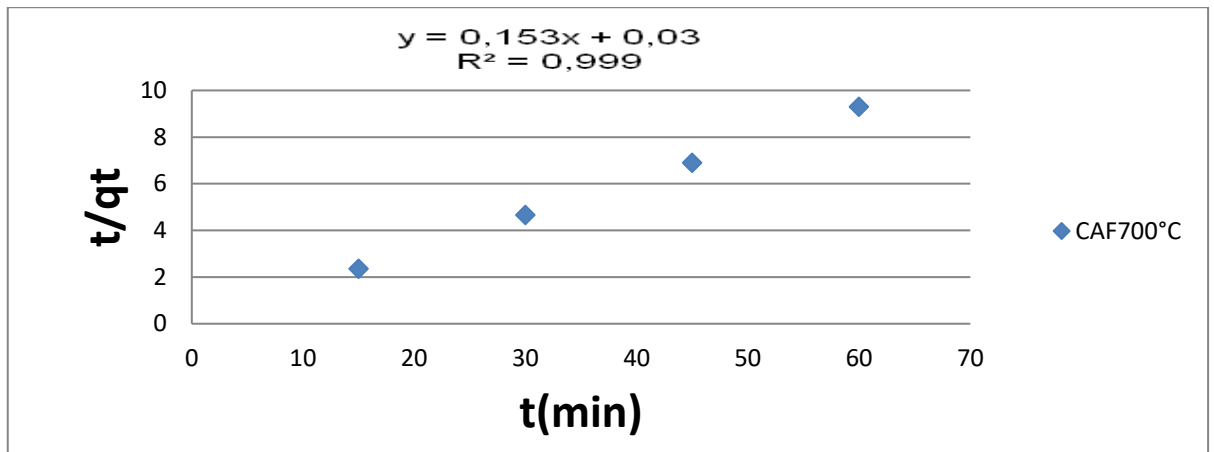


Figure IV.23 : Cinétique du pseudo-second ordre pour CAF700°C

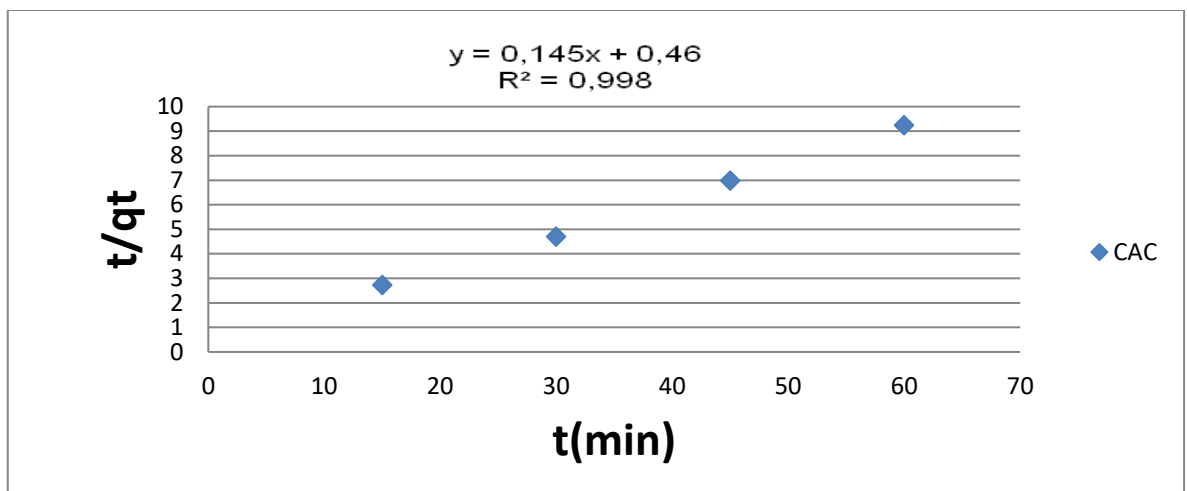


Figure IV.24 : Cinétique du pseudo-second ordre pour CAC

Tableau IV.5 : Valeurs des constantes cinétiques du pseudo-second ordre

adsorbant	q_{e2}	K_2	R^2
Rd	6.62	0.22	0.999
CAF400°C	7.57	0.16	0.997
CAF700°C	6.53	0.78	0.999
CAC	6.89	0.045	0.998

En regardant les résultats du tableau IV.4 et IV.5, on constate que la valeur du coefficient de corrélation $R^2 \cong 1$ pour le modèle de second ordre, contrairement au modèle de premier ordre, où la valeur de R^2 était faible.

Conclusion générale

Les déchets des dattes en particulier les rebuts sont largement ré pondus et peu coûteux dans la période récolte. Ils peuvent rivaliser avec les matériaux traditionnels. Ce travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation des résidus des palmiers dattiers dans la région d'Ouargla et de les transformés en adsorbant pour éliminer les ions de nickel dans l'eau.

Avant d'étudier la possibilité d'éliminer l'ion nickel, l'adsorbant traité chimiquement a été diagnostiqué selon les conditions de préparation suivantes :

* La carbonisation : 400°C et 700°C (4h).

* L'activation l'acide phosphorique : H_3PO_4 .

Les paramètres opératoires 'influençant l'adsorption des ions nickel sont le temps de contact (15 à 60 minutes), l'équilibre est atteint après 30 minutes, la concentration initial (0,025 à 0,05 mmol/l), la masse d'adsorbant varie de (0,05 à 0,1g) et le pH entre (2 et 8).

La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir est le meilleur modèle pour décrire les isothermes d'adsorption.

Les études de cinétique d'adsorption ont révélé que le modèle du second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption Pour les adsorbants préparés ainsi que le charbon actif commerciale, ou le coefficient de régression tend vers un ($R^2 \cong 1$).

La comparaison des résultats obtenus montre que le charbon actif de résidu de datte (Hachef) carbonisé à 700 °C est un support très intéressant pour l'adsorption des ions Ni à partir de solutions aqueuses par rapport au CAF à 400 °C et au CAC.

L'optimisation des conditions de fonctionnement est un facteur important pour améliorer la capacité d'absorption.

***Référence
bibliographiques***

- [1] Jost JP, Jost-Tse YC. Les plantes hyper accumulatrices de métaux lourds: une solution à la pollution des sols et de l'eau ? Saint-Denis: Connaissances et savoirs; 2018.
- [2] Eckenfelder WW. Gestion des eaux usées urbaines et industrielles: caractérisation: techniques d'épuration: aspects économiques. Paris: Technique et Documentation Lavoisier; 1982.
- [3] I. Touil, S. Drise, R. Korichi, Etude comparative de la capacité d'adsorption de charbon magnétique et de charbon actif pour la rétention des métaux lourds. Mémoire de Master, Université kasdi merbah ouargla, 2022.
- [4] سعد الله نجم النعيمي, تلوث بيئة الإنسان بالمعادن الثقيلة و طرق المعالجة, دار الكتب العلمية, 2020.
- [5] O. Khelifi, Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon Actif préparé à partir des boues de station d'épuration, Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2017.
- [6] F. Dennez, Les nouvelles pollutions invisibles: Ces poisons qui nous entourent Delachaux et Niestlé, 2011.
- [7] S. Aziri, Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants, Mémoire de Magister en Chimie, Université mouloud mammeri de tizi-ouzou, 2012.
- [8] I. M. Trifi, Étude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2012.
- [9] N. SEDIRA, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de Noyaux de dattes, Thèse de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk Ahras, 2013.
- [10] S. Arris, Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales, Thèse de Doctorat, Université de Mentouri Constantine, 2008.
- [11] F. Bouaiche, Étude comparative de la capacité adsorbant de charbon actif commercial TE 80 et issus de noyaux de datte. Cas des quelques paramètres de pollution dans les eaux usées de rejet STEP de Sidi khouiled Ouargla, Mémoire de Master, Université kasdi merbah ouargla, 2016.
- [12] N. Bezzi, F. B. Bouaifel, Chimie des surfaces et catalyse: Cours et exercices corrigés », Editions Ellipses, 2022.
- [13] M. Ziati, Adsorption et électro sorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2012.
- [14] M. Tamazouzt, Adsorption des colorants sur charbon actif issue des tiges de datte et la bentonite, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri tizi-ouzou, 2016.

- [15] B. Beriala, S. Belhani, Élimination des métaux lourds par l'utilisation d'un nano-adsorbant à base de la biomasse, Mémoire de Master, Université kasdi merbah ouargla, 2021.