

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés

Mémoire de Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Thème

Élimination des ions Pb^{2+} par adsorption sur des charbons actifs préparés et encapsulés dans un réacteur agité fermé

Soutenu le : 17/06/2015

Présenté par :

NIGRO Sabrina
SIHALI Louiza

Rapporteur :

M^r BOUDRAHEM Farouk

Année universitaire 2014-2015

Remerciements

Nous remercions Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce Modeste travail.

Nous tenons à remercier notre encadreur *M^r BOUDRAHEM* pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour ses orientations, ses conseils et de ses riches connaissances.

On tient à exprimer tout particulièrement nos remerciements à *M^{me} AISSANI*, pour la confiance qu'elle nous a témoignée en nous accueillant au sein de son laboratoire et pour avoir facilité notre intégration au sein de son équipe.

On tient également à remercier toute l'équipe du Laboratoire de génie de l'environnement (LGE) du département de génie des procédés, faculté de technologie de l'université de Bejaia.

Nous n'oublierons pas les membres du jury que nous remercions d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous ne pouvons pas oublier de remercier tous les membres de nos *familles* pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail d'abord à mes très chers parents, pour leurs soutiens, leurs encouragements, leurs sacrifices, eux qui m'ont guidé durant toutes mes années d'études vers le chemin de la réussite.

A mon cher et unique frère : moussa

A ma chère grande mère et mon cher grand père

Mes tantes et oncles

Mes cousins et cousines

A mon amie *sabrina* et toute sa famille

Tous mes amies et tous ceux que je connais qui m'ont souhaité la réussite et à toute promotion 2015 de génie des procédés, à qui je souhaite un bon parcours

Louiza

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents qui ont sacrifié leur vie pour notre réussite,

Et nous éclairé le chemin par leurs conseils judicieux.

Vous êtes pour moi une source de vie, car sans vos sacrifices, votre tendresse et votre affection je ne pourrais arriver jusqu'au bout.

Que dieu tout puissant vous garde et vous procure santé et bonheur, je ne vous remercierai

Jamais assez pour tout l'amour que vous nous porter.

A mes chères sœurs

A mes grands parents

A mes oncles et tantes

A mes cousins et cousines

A ma binôme ***louiza*** qui ma toujours soutenue ainsi que tout sa famille.

A toutes mes chères amies, en témoignage de leurs sincères amitiés qui nous a liées.

A toute la promotion génie des procédés 2015.

A tous ceux qui sont chère, proche de mon cœur et qui m'ont aidé de près ou de loin.

Sabrina

SOMMAIRE

Introduction générale..... 1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Pollution de l'eau 3
I.1.1. Classification..... 3
I.1.2. Cas des effluents aqueux industriels 4
I.2. Le plomb 5
I.2.1. Définition et propriétés chimiques du plomb 5
I.2.2 Toxicité du plomb 6
I.3. Méthodes de traitements des eaux chargées en métaux lourds 7
I.3.1. Précipitation 8
I.3.2. Mise à pH de neutralisation 8
I.3.3. Cémentation 8
I.3.4. Electrodialyse 9
I.3.5. Décantation..... 9
I.3.6. Echange d'ions 9
I.3.7. Adsorption..... 10
I.4. Facteurs influents sur l'adsorption. 12
I.5. Isotherme d'adsorption. 12
I.5.1. Isotherme de Langmuir. 12
I.5.2. Isotherme de Freundlich. 14
I.5.3. Modèles mono-soluté à trois paramètres. 14
I.6. Cinétique d'adsorption. 15
I.6.1. Modèle de pseudo-premier ordre. 15
I.6.2. Modèle de pseudo-second ordre..... 16
I.6.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire..... 16
I.7. Fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques..... 17
I.8. Influence des conditions opératoires sur la préparation du charbon actif. 20

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| I.9. Adsorption sur des billes d'alginate purs ou composites. | 25 |
| I.9.1. Adsorption sur des alginate purs. | 25 |
| I.9.2. Adsorption sur billes composites d'alginate et d'argiles. | 25 |
| I.9.3. Adsorption sur billes composites d'alginate et de charbon actif..... | 26 |

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

| | |
|---|----|
| II.1. Préparation des charbons actifs à partir des grignons d'olives | 28 |
| II.2. Imprégnation et carbonisation | 28 |
| II.2.1. Caractérisation des charbons actifs imprégnés | 29 |
| II.2.2. Masse volumique réelle | 29 |
| II.2.3. Masse volumique apparente..... | 30 |
| II.2.4. Volume poreux total | 30 |
| II.2.5. Taux d'humidité des charbons actifs | 30 |
| II.2.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) | 31 |
| II.2.7. Détermination du pH charge point zéro (pH _{PZC}) | 32 |
| II.3. Imprégnation des charbons actifs | 32 |
| II.4. Préparation des billes de chitosane | 32 |
| II.5. Procédure expérimentale | 34 |
| II.6. Méthode d'analyse : la spectrophotométrie d'adsorption atomique | 35 |

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

| | |
|---|----|
| III.1. Etude de l'adsorption des ions Pb ²⁺ | 38 |
| III.1.1. Effet du taux d'activation sur la quantité des ions Pb ²⁺ adsorbée. | 38 |
| III.1.2. Effet de la durée de contact adsorbant-adsorbat et la concentration initiale en Pb ²⁺ | 39 |
| III.1.3. Effet de la suspension sur les ions Pb ²⁺ adsorbée | 41 |
| III.1.4. Effet du pH de la solution sur la quantité des ions Pb ²⁺ adsorbée | 42 |
| III.2. Influence de l'encapsulation sur la chimie de surface | 44 |
| III.2.1. Détermination du pH charge point zéro (pH _{PZC}) | 44 |
| III.2.2. Analyse par Spectroscopie infra- rouge..... | 45 |
| III.3. Effet du taux d'encapsulation sur la quantité des ions Pb ²⁺ adsorbée | 46 |

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| III.4. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat..... | 48 |
| III.5. Influence de la concentration initiale de l'adsorbat..... | 50 |
| III.6. Effet de la suspension sur les ions Pb^{2+} adsorbée | 50 |
| III.7. Effet du pH de la solution sur la quantité des ions Pb^{2+} adsorbée | 52 |
| III.8. Mécanismes d'adsorption des biomatériaux testés sur les ions Pb^{2+} | 53 |
| III.9. Isothermes d'adsorption | 54 |
| III.10. Modélisation des isothermes | 57 |
| III.11. Etude de la cinétique d'adsorption | 60 |
| III.11.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre | 60 |
| III.11.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre | 62 |
| III.11.3. Modèle de diffusion interne ou intraparticulaire | 63 |
| Conclusion générale | 69 |

Références bibliographiques

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Fig. I.1: Variation de la surface spécifique du charbon actif issu de la lignine en fonction de la température de carbonisation pour deux agents d'activation.....21

Fig. I.2: Variation de la surface spécifique du charbon actif issu de la lignine en fonction de la température de carbonisation pour différents agents d'activation.21

Fig. I.3: Variation de la surface spécifique du charbon actif issu de la noix de coco en fonction de la durée de carbonisation22

Fig. I.4: Variation du volume de la micro (o), mésoporosité (●) et du pourcentage en carbone (▲) en fonction du rapport $ZnCl_2$ /précurseur.....23

Fig. I.5: Variation de la surface spécifique et du volume des micropores en fonction de taux d'activation24

CAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Fig. II.1: principe de la préparation des billes de chitosane33

Fig. II.2 : Dispositif expérimental.35

Fig. II.3: Schéma de principe de fonctionnement de la spectrophotométrie d'absorption atomique37

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

| | |
|---|----|
| Fig.III.1: Évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différents taux d'activation. | 39 |
| Condition : pH=5, w=400tr/min, [pb ²⁺]=50mg/L, T=25°C, [ch]=0.25g/250mL. | |
| Fig.III.2: Evaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes concentration de pb ²⁺ « charbon préparé ». | 40 |
| Conditions : pH=5, w=400 tr/min, [ch]= 0.1g/250mL, T=25°C et TA=75% | |
| Fig.III.3: évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes concentration de pb ²⁺ « charbon commercial ». | 41 |
| Conditions : pH = 5, w = 400 tr/min, T = 25°C et [ch]= 0.1g/250mL. | |
| Fig.III.4: Evolution de la quantité de pb ²⁺ adsorbée par le charbon actif préparé à différentes concentrations de suspension en fonction du temps. | 42 |
| Conditions : pH = 5, w = 400 tr/min, T = 25°C et [pb ²⁺]=50mg/L, TA=75%... .. | |
| Fig.III.5: Evaluation de la quantité adsorbée de pb ²⁺ en fonction du temps pour différents pH de la solution. | 43 |
| Conditions : w = 400 tr/min, T = 25°C, et [ch]= 0.1g/250mL, [pb ²⁺]=50mg/L, TA=75%..... | |
| Fig.III.6: Spectre infrarouge des différents matériaux. | 45 |
| Fig.III.7: Evaluation de la quantité adsorbée de pb ²⁺ en fonction du temps pour différents taux d'encapsulation « charbon commercial-agar agar » | 47 |
| Conditions : w = 400 tr/min, T = 25°C, [susp]= 0.1g/250mL, [pb ²⁺]=50mg/L et pH=6. | |
| Fig.III.8: Evaluation de la quantité adsorbée de pb ²⁺ en fonction du temps pour différents taux d'encapsulation « charbon actif commercial – chitosane » | 47 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Conditions : w = 400 tr/min, T = 25°C, [susp]= 0.1g/250mL, [Pb ²⁺]=50mg/L et pH=6. | 48 |
| Fig. III.9 : Évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes concentrations de Pb ²⁺ « charbon actif commercial-agar agar » | |
| Condition: pH = 6, w = 400 tr/min, T = 25°C, [ch]= 0.1g/250mL et TA=50%..... | 49 |
| Fig. III.10 : Évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes concentrations de Pb ²⁺ « charbon actif commercial-chitosane » | |
| Condition : pH = 6, w = 400 tr/min, T = 25°C, [ch]= 0.1g/250mL et TA=50%..... | 49 |
| Fig.III.11: Évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes concentrations en suspension « charbon actif commercial-agar agar » | |
| Conditions : pH = 6, w = 400 tr/min, T = 25°C, [Pb ²⁺]=50mg/L et TA=50. | 51 |
| Fig.III.12: Évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes Concentrations en suspension « charbon actif commercial-chitosane» | |
| Conditions : pH = 6, w = 400 tr/min, T = 25°C, [Pb ²⁺]=50mg/L et TA=50%..... | 51 |
| Fig.III.13: Évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différents pH de la solution « charbon actif commercial-agar agar » | |
| Conditions : [susp]=0.1g/250mL, w = 400 tr/min, T = 25°C, [pb ²⁺]=50mg/L et TA=50%..... | 52 |
| Fig.III.14: Évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différents pH de la solution « charbon actif commercial-chitosane » | |
| Conditions : [susp]=0.1g/250mL, w = 400 tr/min, T = 25°C, [pb ²⁺]=50mg/L et TA=50%..... | 53 |
| Fig.III.15: Mécanisme de fixation du plomb sur agar-agar..... | 54 |
| Fig.III.16: Mécanisme de fixation du plomb sur chitosane..... | 54 |
| Fig.III.17: isotherme d'adsorption « charbon actif commercial»..... | 55 |
| Fig.III.18: isotherme d'adsorption « charbon commercial-agar-agar»... .. | 55 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Fig.III.19: isotherme d'adsorption « charbon commercial-chitosane». | 56 |
| Fig.III.20 : isotherme d'adsorption «charbon actif préparé». | 57 |
| Fig.III.21: La comparaison des différentes isothermes théoriques à l'isotherme expérimentale « charbon commercial». | 59 |
| Fig. III.22: La comparaison des différentes isothermes théoriques à l'isotherme expérimentale « charbon commercial + chitosane». | 59 |
| Fig.III. 23: La comparaison des différentes isothermes théoriques à l'isotherme expérimentale « charbon commercial + agar-agar». | 60 |
| Fig.III. 24: Représentation de la quantité de Pb^{2+} adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ « charbon préparé » | 65 |
| Fig.III.25: Représentation de la quantité de Pb^{2+} adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ « charbon commercial » | 65 |
| Fig.III.26: Représentation de la quantité de Pb^{2+} adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ « charbon commercial-chitosane » | 66 |
| Fig.III.27 : Représentation de la quantité de Pb^{2+} adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ « charbon commercial-agar agar » | 66 |

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|---|---|
| Tableau .I.1 : Emission de quelques métaux lourds dans l'environnement (milliers de tonnes/an) | 5 |
| Tableau .I.2 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb | 6 |
| Tableau .I.3 : Différentes techniques pour la récupération des métaux lourds..... | 8 |

CAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

| | |
|---|----|
| Tableau .II.1 : Détermination des caractéristiques physiques des charbons actifs | 31 |
|---|----|

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

| | |
|---|----|
| Tableau .III.1 : pH_{PZC} et capacité d'adsorption des biomatériaux..... | 44 |
| Tableau .III.2 : Principaux pics et fonctions chimiques associées | 46 |
| Tableau .III.3 : Quantité de Pb^{2+} adsorbée à l'équilibre par le charbon commercial -agar agar et par le charbon commercial -chitosane | 50 |
| Tableau .III.4 : Equations des deux modèles testés..... | 57 |
| Tableau .III.5 : Constantes des différents modèles..... | 58 |
| Tableau .III.6 : Constantes de vitesses calculées à partir du modèle de pseudo-premier ordre..... | 61 |
| Tableau .III.7 : Constantes de vitesses calculées à partir du modèle de pseudo-second ordre..... | 62 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|-----|
| Tableau .III.8 : constantes calculées en utilisant le modèle de diffusion intra particulaire de weber et Morris..... | .67 |
|---|-----|

Introduction

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel. Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. En Algérie, ces activités, génératrices de pollution, couvrent les domaines suivants : l'agroalimentaire, l'extraction et la transformation du phosphate, la transformation du papier, les matériaux de construction, la production d'énergie et le textile.

C'est seulement avec la nouvelle prise de conscience écologique, qu'on se rend compte, qu'au-delà des bénéfices et intérêts économique, leur influence sur le milieu récepteur et l'environnement en général est loin d'être satisfaisante.

Les chercheurs scientifiques de différents horizons s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des polluants impliqués directement dans l'apparition d'un déséquilibre au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les composés chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, hydrocarbures, phénol, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) peuvent être éliminés par différents procédés telles que l'oxydation ou l'adsorption sur des solides comme les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les noires de carbone. Le procédé de purification par adsorption est le plus utilisé dans l'industrie pour son efficacité et la facilité de son exécution.

Plusieurs adsorbants issus de matériaux naturels ou même synthétiques, sont étudiés et modifiés par des traitements aussi bien physiques que chimiques pour améliorer leurs efficacités d'élimination de polluants minéraux. L'adsorbant le plus répandu dans les applications industrielles est le charbon actif. Ce matériau est stable, pratiquement non inflammable en raison de l'absence de produits volatils et présente d'excellentes propriétés d'adsorption. Sa disponibilité, sa capacité à fixer de nombreuses substances et sa structure formée d'associations aléatoires de plans de carbone qui lui confère une structure poreuse et donc une grande surface spécifique, élargissent ses domaines d'utilisation.

Le premier but de cette étude vise à valoriser un déchet ménager solide en l'occurrence les grignons d'olives, rejeté en grande quantité dans notre environnement, puis

par la suite à établir une comparaison entre la capacité d'adsorption du charbon actif préparé et celle d'un charbon actif commercial.

Dans la littérature, il existe différents types d'adsorbants et de matériaux d'origines diverses, peuvent être encapsulés dans des alginates et le chitosane en vue de l'élimination, à la fois, des éléments métalliques et des composés organiques toxiques. Les matériaux préparés peuvent inclure des adsorbants classiques (charbons actifs, argiles, zéolithes) ou d'autres matériaux de natures différentes (déchets organiques, ligands magnétiques, biomasse...). Les mécanismes d'adsorption sur ces matériaux composites sont rarement précisés ainsi que l'éventuelle additivité de leurs capacités adsorbantes. Le deuxième but de ce travail est de mieux comprendre le fonctionnement d'un matériau composite constitué d'un charbon actif et d'agar agar ou de charbon actif et de chitosane dans l'élimination des ions Pb^{2+} en solutions aqueuses.

Nous serons aussi intéressés à l'étude de quelques paramètres influençant sur la cinétique d'adsorption comme : le temps de contact, la masse de l'adsorbant utilisé, le pH de la solution et la concentration de l'adsorbat. Le dernier objectif est de modéliser le phénomène et la cinétique d'adsorption en se basant sur les modèles théoriques proposés dans la littérature.

Le manuscrit comporte trois chapitres :

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les métaux lourds, le phénomène de l'adsorption, les charbons actifs, et un aperçu sur quelques travaux de la littérature relatifs à l'adsorption des métaux lourds par le phénomène de l'adsorption.

Le second chapitre quant à lui est une présentation du dispositif et du protocole expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation et d'analyse.

Le troisième chapitre est réservé aux résultats obtenus de la caractérisation des différents matériaux utilisés et les interprétations des expériences qui concernent la cinétique de l'adsorption des ions Pb^{2+} en solution aqueuse.

Dans la conclusion, nous ferons le bilan des acquis de ce travail et nous en tracerons quelques perspectives.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

Les déchets solides ou en solutions aqueuses issus de diverses origines qu'ils soient industriels, ménagers ou naturels, posent de sérieux problèmes à notre environnement. Compte tenu de l'impact qu'ont ces déchets sur la dégradation de notre environnement, il serait intéressant ou encore primordial de les valoriser pour d'une part, préserver les ressources naturelles pour les générations futures et d'autre part, minimiser la pollution engendrée par ces déchets.

Ces dernières décennies, parmi les problèmes préoccupants à l'échelle mondiale, on distingue la pollution de l'eau. En effet, en plus de l'insuffisance des ressources en eaux potables, la dégradation des conditions de vie et l'augmentation de l'activité industrielle ont conduit à la pollution des eaux et par conséquent à la prolifération de maladies à transmission hydriques.

La contamination des eaux par les métaux lourds s'ajoutant à celle due à certains composés organiques rémanents, présente un danger à long terme de manière irréversible. Les métaux lourds les plus rencontrés sont le chrome, le cadmium, le zinc, le mercure, le cuivre ainsi que le plomb. Ces métaux ont un fort impact toxicologique même à faible concentration et ce, par suite de leur non biodégradabilité et leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants.

L'utilisation des sous-produits industriels ou des résidus agricoles tels que : les sciures, les cosses de riz, les coquilles de noisettes, l'écorce de pin, les coquilles de noix de coco, les noyaux d'olives et de pêches, ...etc, comme biosorbants est devenue un sujet de recherche qui ne cesse de se développer ces vingt dernières années. Les déchets industriels et agricoles offrent une alternative efficace et rentable comparée aux techniques physico-chimiques traditionnelles de remédiation et de décontamination.

I.1. La pollution de l'eau

I.1.1. Classification

La pollution est définie comme étant la dégradation d'un milieu par introduction d'un polluant, qui peut être une substance chimique ou génétique.

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures...

Des solutions techniques existent actuellement pour conserver une bonne qualité des eaux de surface : stations d'épuration employant des boues activées, filtres à charbon, etc. Cependant la demande en eau ne fait que s'accroître et les normes internationales, deviennent de plus en plus drastiques quant à la qualité des rejets. Sont tout particulièrement visés les effluents issus des activités industrielles.

I.1.2. Cas des effluents aqueux industriels

Les effluents aqueux industriels sont définis comme étant des rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières destinées à la fabrication de produits industriels ou des biens de consommation. Le traitement de ces rejets présente plusieurs difficultés. La première provient de la diversité des polluants présents dans ces effluents (métaux, hydrocarbures, solvants, polymères, huiles, graisses, sels, ...) et de leur composition différente selon les industries polluantes. En particulier, s'il existe des techniques performantes pour éliminer les polluants organiques d'une part, et les polluants salins d'autre part, la coexistence des deux en quantité significative au sein du même effluent pose problème. Par ailleurs, la toxicité plus fréquente de ces rejets par rapport à des rejets urbains peut impliquer de ce fait, des traitements spécifiques.

Une seconde difficulté provient de la variabilité de la charge et des débits à traiter en sortie d'usine qui nécessite une technique suffisamment flexible. Une validation à l'échelle pilote sur un effluent modèle ou moyenné dans le temps peut donc se révéler insuffisante.

Les métaux lourds sont les éléments métalliques naturels ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée. Ils sont présents dans les eaux usées issues d'un certain nombre d'industries tels que la galvanoplastie, les colorants, la fabrication de batteries d'accumulateurs, la fabrication de tuyaux d'évacuation, la production de matériels

de radioprotection, les raffineries de pétrole,...etc. La complexité et la difficulté du contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement résultent de la diversité des sources de rejets, de leur importance quantitative et de leur toxicité. Cela se traduit donc par une approche quantitative et qualitative du rejet [1].

La toxicité des métaux lourds est directement liée à leurs réactivités avec la matière vivante. A l'état de traces, la plupart des métaux (le cuivre, le zinc, le chrome, le nickel, ...), considérés comme toxiques, sont en fait indispensables au développement des végétaux et des animaux. Ainsi, un polluant peut être défini comme un élément ou un composé chimique ordinaire dont la nocivité n'apparaît qu'à partir d'une certaine concentration.

En résumé, les métaux lourds ont un fort impact toxicologique et ce, par suite de leur :

- ❖ non biodégradabilité au cours du temps ;
- ❖ toxicité à de très faibles concentrations ;
- ❖ tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques.

A cet effet, leur récupération ou valorisation s'avère nécessaire afin de préserver la nature de toute contamination. Le tableau ci-dessous, résume l'émission de quelques métaux lourds dans l'environnement.

Tableau I.1. Emission de quelques métaux lourds dans l'environnement (milliers de tonnes/an) [2]

| Métal | As | Cd | Cr | Cu | Hg | Ni | Pb | Zn |
|--------------|-------|------|--------|--------|------|-------|--------|--------|
| Air | 18,0 | 7,6 | 31,0 | 35,0 | 3,6 | 56,0 | 332,0 | 132,0 |
| Eau | 41,0 | 9,4 | 142,0 | 12,0 | 4,6 | 113,0 | 138,0 | 226,0 |
| Sol | 82,0 | 22,0 | 901,0 | 954,0 | 8,3 | 325,0 | 796,0 | 1372,0 |
| Total | 141,0 | 39,0 | 1074,0 | 1001,0 | 16,5 | 494,0 | 1266,0 | 1730,0 |

Les métaux lourds sont nombreux, cependant, les plus courants sont l'arsenic, le cadmium, le mercure et le plomb. Nous nous intéresserons dans cette étude au plomb connu pour sa forte toxicité.

I.2. Le plomb

I.2.1. Définition et propriétés chimiques du 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 ne réagit ni avec l'oxygène, ni avec l'eau mais il est attaqué par l'acide nitrique [3].

Grâce à son faible point de fusion et à sa malléabilité, ce métal trouve de nombreuses applications depuis le début des temps historiques [4]. Les caractéristiques physico-chimiques du plomb sont rassemblées dans le tableau I.2.

Tableau I.2.Caractéristiques physico-chimiques du plomb

| | |
|--|---|
| Numéro atomique | 82 |
| Masse atomique | 207,2 g/mol |
| Masse volumique | 11,34 g/cm à 20 °C |
| Température d'ébullition à la pression atmosphérique | 1755 °C |
| Température de fusion | 327 °C |
| Rayon atomique (van der Waals) | 0,154 nm |
| Rayon ionique | 0,12 nm (+2) ; 0,084 nm (+4) |
| Isotopes 4 | (²⁰⁷ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁵ Pb, ²⁰⁴ Pb) |
| Configuration électronique | [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² |
| Energie de première ionisation | 715,4 kJ/mol |
| Energie de deuxième ionisation | 1450,0 kJ/mol |
| Energie de troisième ionisation | 3080,7 kJ/mol |
| Energie de quatrième ionisation | 4082,3 kJ/mol |
| Energie de cinquième ionisation | 6608 kJ/mol |
| Potentiel standard | -0,13V (Pb ²⁺ /Pb); -1,5V(Pb ⁴⁺ /Pb ²⁺) |
| Pression de vapeur | 5,65 10 ⁻⁰⁷ (Pa) à 20 °C |
| Solubilité | 4,62 10 ⁻⁰² (mol/m ³) |

I.2.2. Toxicité du plomb

❖ Toxicité pour l'homme

Le plomb est un toxique cumulatif pouvant entraîner des troubles irréversibles pour la population générale et tout particulièrement pour les jeunes enfants [5,6]. C'est sans doute le neurotoxique dont la nocivité pour les enfants est la plus largement connue [7].

➤ Le plomb organique (il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle (Pb (CH₃)₄) et le plomb tétraéthyle (Pb (CH₂CH₃)₄), deux additifs autrefois utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans l'essence) perturbe fortement le système nerveux [8] quant au plomb métallique, il peut conduire au saturnisme qui est une maladie professionnelle [9].

Le plomb peut avoir plusieurs effets bien connus :

- neurotoxicité chronique [10, 11] ;
- coliques de plomb (crises douloureuses abdominale très violentes);
- anémie saturnine [10,12] ;
- les problèmes Cardio-vasculaires [10] ;

- hypertension [12] ;
- affection du foie et des reins [13] ;
- cancer [14].

❖ Toxicité sur l'environnement

Le plomb peut intoxiquer certains animaux. Il a été découvert que les canards et les oies peuvent s'intoxiquer avec le plomb des balles perdues qui s'accumulent dans les sédiments des marécages. On pense que la capacité reproductive de certaines espèces animales peut être atteinte par le plomb [15].

Les métaux lourds sont dangereux pour l'environnement car ils ne sont pas biodégradables, de plus ils sont enrichis au cours de processus minéraux et biologiques, et finiront par s'accumuler dans la nature.

Des études préalables ont montré que l'environnement marin contient des polluants tels que le plomb et autres métaux lourds de provenances diverses [16].

I.3.Méthodes de traitements des eaux chargées en métaux lourds

Des exigences rigoureuses pour le traitement d'effluents contenant des métaux lourds ont conduit à la recherche de méthodes moins chères pour réduire leurs quantités [17]. Des techniques très variées qui relèvent de la thermique, de la physique, de la chimie ou de la biologie, sont utilisées dans différentes filières de traitement et de récupération des métaux issus en majorité des rejets industriels. Parmi les techniques les plus importantes, on distingue la filtration, la précipitation chimique, l'adsorption, l'échange ionique et les systèmes à membranes. De tels traitements, visent à valoriser les déchets par recyclage total ou partiel.

Les différents procédés permettant la séparation des métaux lourds en solutions aqueuses, sont résumés dans le tableau I.3 :

Tableau I.3. Différentes techniques pour la récupération des métaux lourds

| Techniques de récupération des métaux lourds | | |
|---|---|---|
| Méthodes Chimiques | Méthodes Physico-chimiques | Méthodes Electrochimiques |
| <ul style="list-style-type: none"> ❖ Précipitation ❖ Complexométrie ❖ La mise à pH de neutralisation | <ul style="list-style-type: none"> ❖ Décantation ❖ Flottation ❖ Filtration ❖ Echange d'ions ❖ Adsorption | <ul style="list-style-type: none"> ❖ Electrodialyse ❖ Electro - électrodialyse ❖ Cimentation |

I.3.1. Précipitation

La précipitation consiste en une transformation de composés métalliques fortement dissociés (sels en solution) en composés très peu solubles qui peuvent être récupérés par des techniques classiques de séparation liquide-solide telles la filtration et la flottation. Les réactions les plus fréquentes mises en jeu sont les réactions de précipitation aux bicarbonates, aux carbonates, aux hydroxydes et aux sulfures. On cite comme exemple la précipitation des sulfures [18] :



I.3.2. Mise à pH de neutralisation

La mise à pH de neutralisation des eaux résiduaires a deux objectifs :

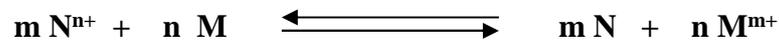
- Ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH compatible avec les conditions de rejet dans le milieu récepteur ;
- Transformer les ions métalliques en solution en composés insolubles, ce qui permet alors leur séparation ultérieure après décantation et filtration.

Une élimination correcte de la plupart des ions métalliques contenus dans un effluent industriel, est assurée pour des valeurs de pH situées dans l'intervalle 6,5 à 9 [19].

I.3.3. Cimentation

La cimentation est un procédé électrochimique hétérogène dans lequel des ions métalliques (N^{n+}) présents en solution sont précipités par un métal plus réducteur (M), par le

biais d'une réaction d'oxydo-réduction. Plus le potentiel du métal en solution (N^{n+}) est élevé, plus il est noble et plus sa réduction par le métal (M) sera aisée [20]. La réaction globale s'écrit :



Où (N) est le métal à récupérer et (M) le métal sacrificiel.

I.3.4. Electrodialyse

L'électrodialyse est un procédé électrochimique qui sert à concentrer les espèces ioniques contenues dans une solution. En effet, sous l'influence d'un champ électrique perpendiculaire à une membrane iono-selective (anionique ou cationique) placée entre deux électrodes, les ions migrent.

Cette technique est surtout utilisée dans les traitements des eaux de rinçage et des eaux saumâtres [21].

I.3.5. Décantation

La décantation est un procédé très utilisé dans toutes les usines d'épuration et de traitement des eaux. Elle consiste en un déplacement dans un milieu fluide de particules solides sous l'action du champ de pesanteur. Ces particules sont en général des particules de floc ou des particules résultant de la précipitation qui a lieu lors des traitements d'adoucissement ou d'élimination par exemple du fer et du manganèse [22].

I.3.6. Echange d'ions

C'est un procédé par lequel, dans certaines conditions, une substance insoluble (résine) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques qui peuvent se classer en trois catégories principales : substitution, séparation et élimination.

Les résines échangeuses d'ions sont des polymères sur lesquels on a fixé des groupements fonctionnels ionisés qui vont donner à la résine ses caractéristiques chimiques d'échange. Les résines échangeuses d'ions sont capables d'échanger leurs ions mobiles avec les ions de même signe contenus dans les solutions avec lesquelles elles sont mises en contact.

Lorsque les ions échangés sont de charge positive, la résine sera appelée cationique, et anionique dans le cas contraire [23].

Généralement, cette technique est remarquablement adaptée à l'épuration de solutions à faibles concentrations en impuretés (< 10 mg/L). Une résine échangeuse d'ions est surtout utilisée pour le traitement final d'un flux contaminé. Dans le cas du traitement de solutions fortement chargées, cette technologie est déconseillée, car les résines sont très rapidement saturées, ce qui entraîne une régénération fréquente et onéreuse.

I.3.7. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physique d'interface qui permet la fixation de molécules à la surface d'un solide par des forces d'interaction faibles de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux.

L'opération d'adsorption en solution exploite l'aptitude de certains solides à concentrer à leurs surfaces des substances spécifiques. Elle est généralement utilisée pour les rétentions des polluants organiques ou inorganiques en phase aqueuse, la décoloration des produits pétroliers et l'élimination des goûts et odeurs désagréables des eaux.

Le charbon actif microporeux est l'absorbant le plus utilisé. La qualité d'un effluent traité par adsorption dépend des caractéristiques du charbon actif utilisé.

L'élimination des métaux lourds toxiques par adsorption sur le charbon actif est très utilisée compte tenu de l'efficacité de cette méthode, de la facilité de son exécution et de son coût relativement faible [24,25].

Selon les énergies mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

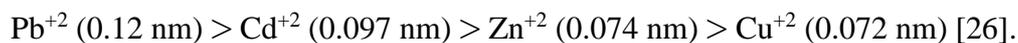
➤ Adsorption physique

L'adsorption de molécules sur un adsorbant se traduit par une augmentation de la densité de l'adsorbat à l'interface des deux phases. L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interactions physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et l'adsorbat. Ces forces sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive.

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. Ce type d'interaction se rencontre dans le cas d'adsorbants qui présentent des groupements de surface ou dans le cas des adsorbants contenant des ions (zéolithes). Les molécules ioniques (cations ou anions) peuvent être spécifiquement ou non spécifiquement adsorbées sur les adsorbants qui présentent des groupements de surface. La distinction entre l'adsorption spécifique et non spécifique est basée sur la nature de la réaction d'adsorption et sur l'existence d'un contact direct ou non entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante [26].

- **Adsorption physique non spécifique**

Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant sont essentiellement de types électrostatiques. La substance adsorbée est présente soit sous forme de complexes de sphère externe «outer-sphere», soit dans une couche diffuse autour des particules solides mais pas en contact avec le solide. La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs : la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté. Plus le rayon non hydraté d'un cation est faible, plus son rayon hydraté est fort car il attire les molécules d'eau plus puissamment. A valence égale, ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe. On peut donc s'attendre à l'ordre de sélectivité suivant :



- **Adsorption physique spécifique**

Les ions peuvent être adsorbés par le biais de forces différentes du potentiel électrique ce qui confère une charge à la surface adsorbante. Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant peuvent être de types électrostatiques, et les complexes formés sont de type "inner-sphere".

Ce type d'adsorption est parfois appelé adsorption spécifique de faible affinité (quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour la distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (adsorption chimique) [27].

- **Adsorption chimique**

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons de types ioniques qui s'établissent entre les cations (ou anions) et les charges négatives (ou positives) de la surface des matériaux adsorbants. L'ion ou l'atome ainsi fixé se situe à une distance très

rapprochée de la surface du solide, et l'on tend à le considérer comme appartenant au solide. Cette situation confère à ce type d'adsorption spécifique une énergie élevée et le phénomène n'est plus réversible du point de vue thermodynamique. Il est ainsi fait référence à une adsorption spécifique de haute affinité (énergies supérieures à 50 kJ mol^{-1}) [27].

I.4. Facteurs influents sur l'adsorption

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus de l'adsorption du soluté en phase liquide. Parmi eux, on distingue les facteurs liés au :

I.4.1. Matériau

- la texture (surface et distribution des pores) qui dépend de la nature des matériaux utilisés;
- la nature des groupements fonctionnels de surface.

I.4.2. Ions métalliques

- leur taille moléculaire (rayon ionique) ;
- leur valence ;
- leur solubilité.

I.4.3. Conditions opératoires

- pH ;
- concentration en ions métalliques et en adsorbant ;
- force ionique;
- température de la solution ;
- temps de contact adsorbant adsorbant ;
- vitesse d'agitation.

I.5. Isothermes d'adsorption

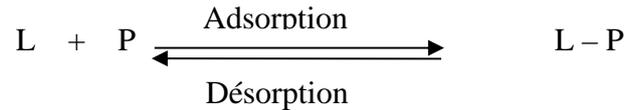
I.5.1. Isotherme de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;

- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : la fixation du soluté sur le solide (adsorption) et la désorption du soluté adsorbé.



où

L représente une molécule d'adsorbat et P un site d'adsorption.

A l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption des molécules sont identiques, et après réarrangement de l'équation obtenue, on obtient :

$$\theta = \frac{K_a.C_e}{K_d + K_a.C_e} = \frac{K_L.C_e}{1 + K_L.C_e}$$

Avec : $K_L = \frac{K_a}{K_d}$ (coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir)

$$\text{or } \theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{x/m}{q_m}$$

$$\text{Donc } q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m.K_L.C_e}{1 + K_L.C_e}$$

où :

q_e = quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_m = quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ;

C_e = Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

x = quantité de soluté adsorbé (mg) ;

m = masse de l'adsorbant (g).

Dans le cas d'une faible adsorption, le terme $K_L.C_e$ est très inférieur à 1 et peut être donc négligé. Dans ce cas, la relation de Langmuir s'écrit :

$$q_e = q_m.K_L.C_e$$

Dans le cas d'une forte adsorption de soluté, $K_L C_e$ devient largement supérieur à 1, la surface du solide est complètement saturée et l'équation est réduite à :

$$q_e = q_m$$

I.5.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption du soluté sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale) et en solutions diluées. Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide, supposition peut être plus proche de la réalité que le modèle de Langmuir.

L'équation du modèle se présente comme suit :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

K_F : constante de Freundlich qui donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente.

n : constante indicatrice de l'intensité de l'adsorption.

D'après R.E Treybal [28] si :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile;
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

I.5.3. Modèles mono-soluté à trois paramètres

Le domaine d'application des modèles à deux paramètres est souvent limité, c'est pourquoi des modèles à plus de deux paramètres sont proposés dans la littérature. La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich. Un exemple d'isotherme à trois paramètres est le modèle de Sips [29] donné par la relation ci-dessous:

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e^{1/n}}{1 + K_L \cdot C_e^{1/n}}$$

Où : q_m (mg/g), K_L (L/mg) et n sont les trois paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.

Un autre exemple d'équation empirique est le modèle à trois paramètres de Redlich-Peterson donné par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{A_R \cdot C_e}{1 + K_F \cdot C_e^\beta}$$

C'est le modèle monosoluté à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est annoncé comme pouvant s'appliquer dans une large gamme de concentration.

Où : A_R (m^3/kg), K_F (m^3/mol) et $\beta < 1$ sont les trois constantes de ce modèle. On peut retrouver la signification de ces paramètres en procédant à une simplification de l'équation précédente. Lorsque le taux de recouvrement est élevé, celle-ci peut être ramenée à l'équation de Freundlich sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{A_R}{K_F} C_e^{(1-\beta)}$$

Dans ce cas, (A_R/K_F) et $(1-\beta)$ représentent les paramètres K_F et n de l'équation de Freundlich.

De son côté, Gimbert et al.[30] ont proposé un modèle dont la représentation mathématique est la suivante :

$$q_e = q_m \left[\frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \right]^{1/n}$$

I.6. Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permettent de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques [31].

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption [32]. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

I.6.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo-premier ordre exprimé par la formule suivante :

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

Après intégration entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée, on obtient :

$$\log \left(q_e - q_t \right) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t$$

Avec ;

q_e et q_t les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t respectivement et K_1 la constante de vitesse (min^{-1}).

I.6.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle attribué à Ho et Mckay s'exprime comme suit:

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

L'intégration entre 0 et t pour le temps et 0 et q_t pour la quantité adsorbée conduit à:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

K_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

I.6.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le processus d'adsorption peut être contrôlé soit par une ou plusieurs étapes contribuant au transfert du soluté du cœur de la solution vers la surface du solide. Dans les systèmes fortement agités, la diffusion à travers le film (diffusion externe) est rapide comparée à la diffusion intraparticulaire. Cette dernière est explorée à l'aide du modèle de Weber et Morris qui s'exprime comme suit :

$$q_t = K_d . t^{1/2} + C$$

Où :

K_d est la constante de vitesse ($\text{mg/g}.\text{min}^{-1/2}$) et C une constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

Plus C est élevé, plus important est l'effet de la couche limite sur le transfert de matière.

Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Toutefois, si on observe plusieurs tronçons de droite, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes. L'effet du transfert de masse par diffusion externe (film) est significatif seulement au début du processus, elle est représentée par la première portion de droite suivie par la diffusion intraparticulaire.

I.7. Fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques

Le charbon actif peut être préparé à partir de tout matériau contenant du carbone. La demande croissante en matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement, suscite une recherche intense dans la fabrication des charbons actifs à partir de matrices qui ne sont pas classiques, telles que : les coquilles de noix de coco [33,34], de la houille [35], des déchets de journaux [36], du bois d'eucalyptus [37, 38], des noyaux d'olives et de pêches [39], du marc de café [40],...etc. Elaborer des charbons activés à partir des déchets végétaux est très intéressant du point de vue économique [41].

Selon leur origine et les traitements qu'ils subissent; chimique ou physique, ces déchets végétaux permettent d'obtenir des charbons actifs de caractéristiques variables en ce qui concerne la nature des groupements fonctionnels, la distribution et la taille des pores [42].

Trois étapes sont nécessaires lors de leur fabrication :

1. la carbonisation ou la pyrolyse
2. l'activation
3. l'oxydation

1. Carbonisation

La carbonisation ou la pyrolyse est une opération pendant laquelle un précurseur végétal est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte. Cette étape permet l'élimination d'une partie des hétéro- éléments (oxygène, hydrogène, azote,...) sous forme de gaz, ainsi que la formation préliminaire d'une structure poreuse, et le matériau devient plus riche en carbone [43].

Elena Fernandez Ibanez [41], a montré que le processus de carbonisation est influencé par une série de facteurs internes propres au matériau (conductivité thermique, taille des particules, les composants chimiques) et externes (vitesse de chauffe, température finale de carbonisation et le temps de séjour).

Le pyrolysat obtenu présente un taux de carbone élevé, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation.

2. Activation

Ce traitement sert à améliorer la porosité du matériau en augmentant son volume poreux et le diamètre des pores formés lors de la carbonisation, mais également en créant de nouveaux pores. Ces pores, sont créés par élimination sélective d'atomes de carbone ce qui permet ainsi d'accéder à la structure interne du pyrolysat.

Il existe deux procédés d'activation :

- l'activation physique ;
- l'activation chimique.

➤ Activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température du carbonisât avec un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange dans ce procédé sont le dioxyde de carbone [44, 45], la vapeur d'eau [46] ainsi que l'air.

La température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution homogène de la taille des pores dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le processus est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau.

D'après sentarun-shalaby et al. [47], le procédé d'activation physique peut être effectué en une ou deux étapes : l'activation en deux étapes comporte la carbonisation du précurseur suivi de l'activation du carbonisât en présence de certains agents d'activation tels que le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau ou le mélange des deux. Dans le processus d'activation en une seule étape, la pyrolyse et l'activation se font simultanément en présence de vapeur d'eau.

➤ Activation chimique

C'est un procédé qui met en jeu un agent chimique favorisant la déshydratation telle que H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH , K_2S , puis réorganisation structurale à des températures plus faibles comparé au procédé d'activation physique. La pyrolyse et l'activation se déroulent en une seule étape. La taille des pores dans le charbon actif final est fonction du degré d'imprégnation ; plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand.

Lautrette [48] a montré que dans le cas de la viscosse rayonne (ou cellulose régénérée), l'imprégnation par des agents chimiques entraîne plusieurs réactions, qui permettent entre autre, d'éviter la perte de masse trop importante observée lors de l'activation physique. De plus, les charbons actifs obtenus par ce procédé sont plus résistants et leur porosité mieux développée.

Mohanty et al. [49] ont étudié l'influence du taux d'activation (masse de $ZnCl_2$ / masse de bois), de la température et de la durée de carbonisation sur les propriétés adsorbantes du charbon actif. Ils ont constaté que la surface spécifique des charbons préparés dépendait fortement de ces paramètres. En ce qui concerne l'influence du taux d'activation sur la surface spécifique du charbon, celle-ci est maximale à partir de 200 %. Ils attribuent l'augmentation de la surface spécifique avec le taux d'activation à la réaction d'hydrolyse qui engendre le développement de la porosité du charbon actif.

3. Oxydation du charbon

Une étape d'oxydation peut avoir lieu après l'étape d'activation. Cette étape mène à la modification de la porosité ou des fonctions de surface du charbon actif. Elle peut se faire soit par des agents oxydants en solution (eau oxygénée, acide nitrique, peroxydisulfate d'ammonium, ...) ou gazeux (air, vapeur d'eau ou dioxyde de carbone). Cette étape permet d'introduire des fonctions acides de surface (acides carboxyliques, quinones, lactone et hydroxyphénol), mais aussi des fonctions basiques ou neutres, et même de modifier la structure poreuse du charbon préparé.

- L'oxydation du charbon en phase gazeuse s'effectue sous flux oxydant à 400 °C environ et permet de développer le volume poreux et par conséquent, la surface spécifique du charbon actif ;
- L'oxydation en phase aqueuse quant à elle, s'effectue à température ambiante. l'imprégnant du matériau par l'agent oxydant pendant un temps donné a tendance à développer l'acidité de surface des charbons actifs [48].

L'oxydation améliore l'activation de la surface en augmentant la surface spécifique par création d'ultra micropore et par création de groupements contenant l'oxygène [50].

I.8. Influence des conditions opératoires sur la préparation du charbon actif

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur les caractéristiques des charbons actifs. Parmi ces facteurs, on distingue la température de carbonisation, le temps de séjour dans le four et le taux d'activation.

➤ Température de carbonisation

La température de carbonisation lors de la préparation du charbon actif est un paramètre décisif car la plupart des phénomènes réactionnels tels que l'élimination des substances volatils du matériau ou les différentes dégradations chimiques sont intimement liées à cette température [51].

En effet, une étude réalisée par J. Hayashi et al. [52] concernant l'influence de la température de carbonisation sur la surface spécifique et le volume poreux des charbons actifs obtenus à partir de la lignine traitée par différents agents d'activation (ZnCl_2 , H_3PO_4 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KOH et NaOH) et avec un rapport massique (agent d'activation / lignine) de 100 % a montré que la température optimale de carbonisation est de 600 °C pour les charbons activés avec ZnCl_2 ou H_3PO_4 (fig. I.1) et 800 °C pour les charbons activés avec K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KOH ou NaOH (fig. I.2). D'autres auteurs [53, 54] rapportent une valeur de 500 °C pour les précurseurs suivants : grignons d'olives, charbon bitumineux et coquilles de noix de coco traités avec du ZnCl_2 comme agent d'activation. Ces auteurs rapportent également que la diminution de la surface spécifique et de la microporosité est liée à l'apparition de la macroporosité au détriment de la microporosité, au rétrécissement des grains de carbonisat et à un réarrangement dans la structure du charbon actif. Ces résultats nous ont permis de conclure que la température de carbonisation optimale dépend de la nature du précurseur et de l'agent d'activation.

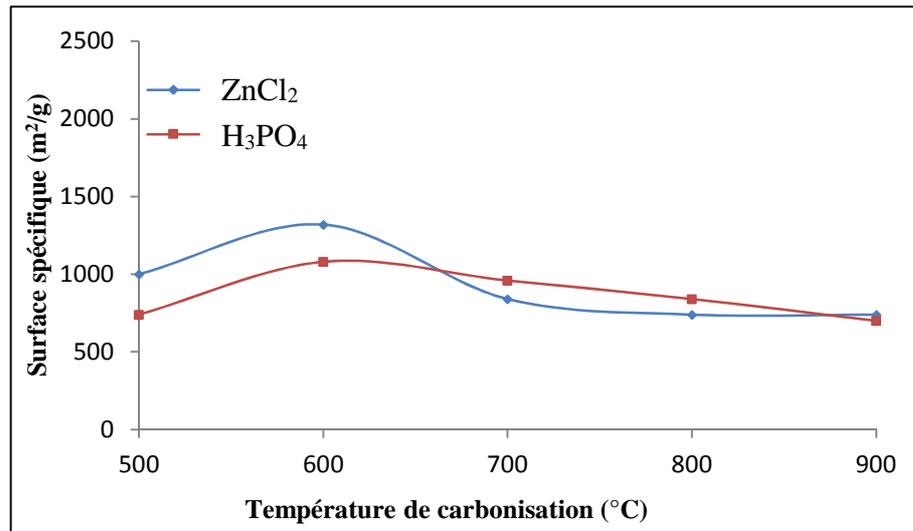


Fig. I.1. Variation de la surface spécifique du charbon actif issu de la lignine en fonction de la température de carbonisation pour deux agents d'activation [52]

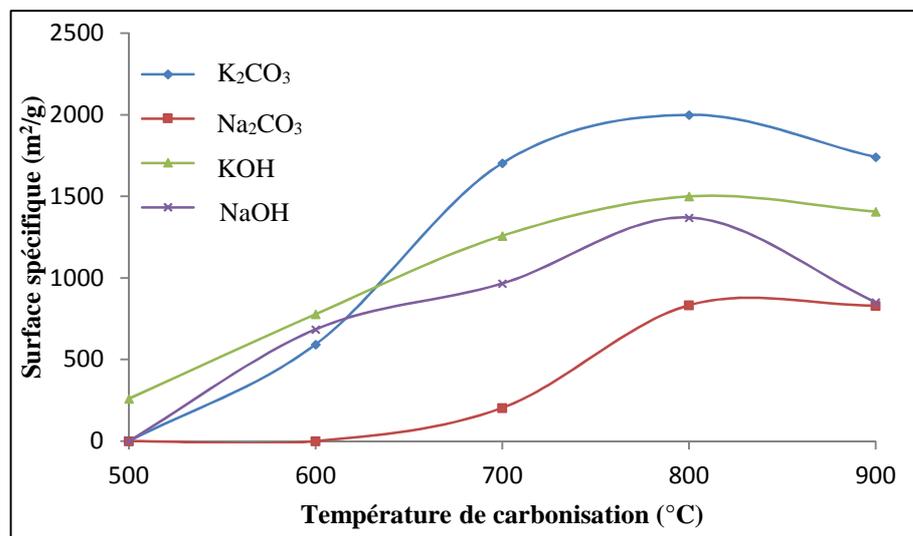


Fig. I.2. Variation de la surface spécifique du charbon actif issu de la lignine en fonction de la température de carbonisation pour différents agents d'activation [52]

➤ Durée de carbonisation

La durée de carbonisation correspond à la durée pendant laquelle le matériau est maintenu dans le four à la température finale de carbonisation. Cette dernière, est celle qui correspond à l'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur du matériau carbonisé. La durée de carbonisation est directement liée à la conductivité thermique et à la taille des particules du matériau considéré. Mohanty et al. [55] ont observé que la surface

spécifique du charbon actif obtenu à partir des coquilles de noix de coco activées avec $ZnCl_2$ croît avec la durée de carbonisation jusqu'à atteindre un maximum au bout d'une heure puis diminue (fig. I.3). La diminution de la surface spécifique des charbons actifs obtenus avec des durées de carbonisation supérieures à 1 heure est attribuée à la destruction d'un certain nombre de pores suite au phénomène de frittage des pores du charbon [56].

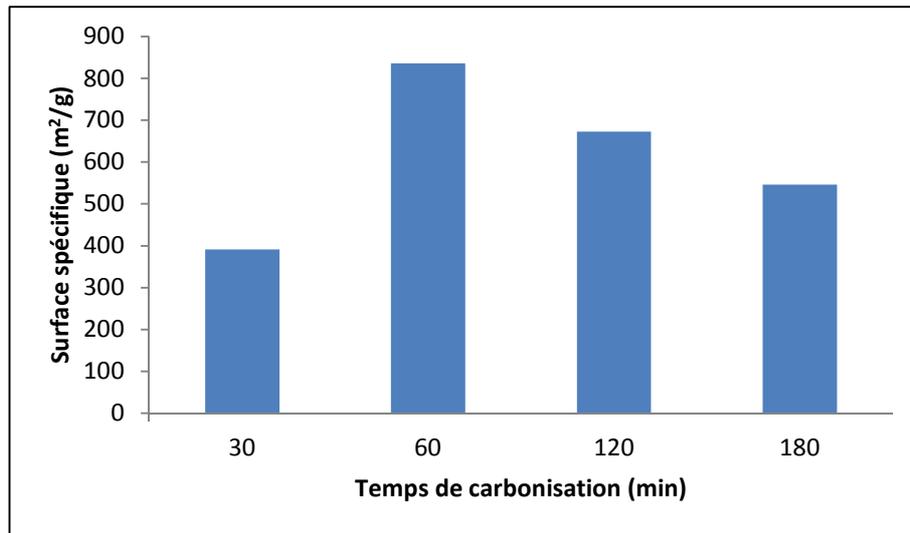


Fig. I.3. Variation de la surface spécifique du charbon actif issu de la noix de coco en fonction de la durée de carbonisation [55].

➤ Taux d'activation

Le taux d'activation défini comme étant le rapport massique entre l'agent d'activation et le matériau s'avère être un paramètre important si on se réfère aux nombreux travaux qui se sont intéressés à l'influence de ce paramètre lors de la préparation de charbons actifs à partir de différents matériaux lignocellulosiques [57,58].

Reinoso et al. [42], lors d'une étude consacrée à l'influence du taux d'activation sur le volume poreux total des charbons actifs obtenus à partir de différents précurseurs lignocellulosiques (coquilles d'amandes, les grignons d'olives et les noyaux de pêches), ont montré l'existence d'un taux d'activation optimal (fig. I.4). Ces auteurs rapportent une dépendance entre le taux d'activation et l'évolution de la porosité du charbon actif. En effet, de faibles taux d'activation soit entre 20 et 30%, l'agent d'activation ($ZnCl_2$) se répartit de manière uniforme à l'intérieur des particules du précurseur, conduisant ainsi à l'apparition d'une microporosité uniforme dans le charbon actif. Pour des taux d'activation supérieurs à 30 %, l'hydrolyse et le gonflement du précurseur sont accentués, ce qui entraîne

d'importantes pertes en poids du précurseur et donc de faibles rendements en charbon actif méso et microporeux. Lorsque les taux d'activation sont supérieurs à 100 %, toujours d'après ces auteurs, il se produit une destruction de la texture poreuse et donc une diminution du volume poreux et par conséquent une diminution de la surface spécifique.

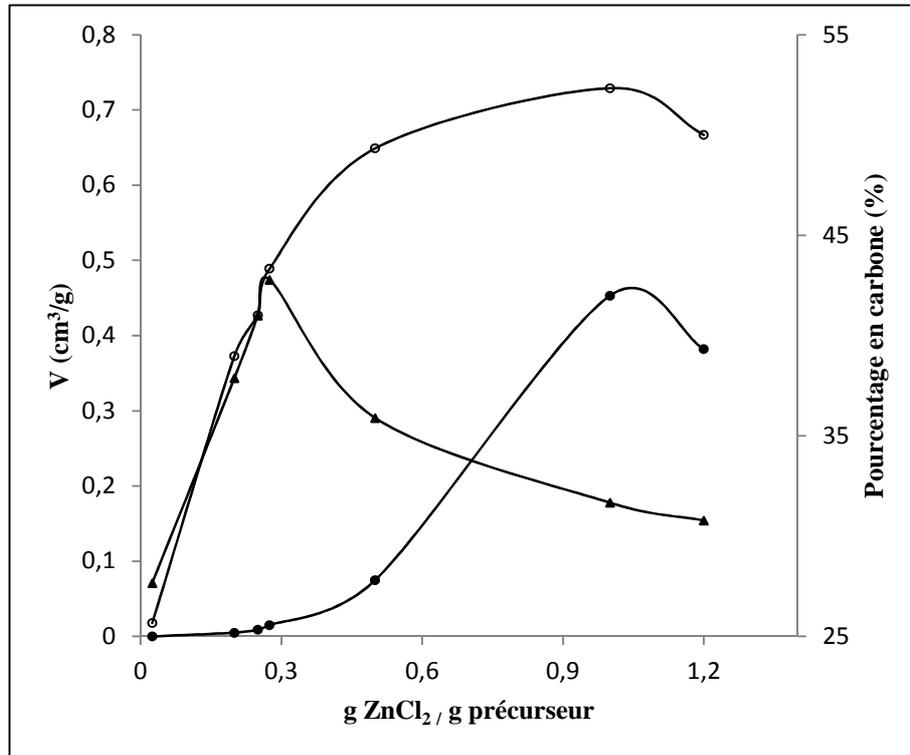


Fig. I.4. Variation du volume de la micro (o), mésoporosité (●) et du pourcentage en carbone (▲) en fonction du rapport $\text{ZnCl}_2/\text{précurseur}$ [42].

En revanche, pour certains précurseurs, l'augmentation du taux d'activation (taux chimique) à un effet bénéfique sur la surface spécifique (BET) et la microporosité du charbon actif. Mohanry et al. Ahmadpour et Do [49, 53], ont montré lors d'une étude consacrée à l'influence du taux d'activation sur la surface spécifique et le volume des micropores, que l'optimum pour ces deux caractéristiques est obtenu avec un rapport $\text{ZnCl}_2/\text{précurseur}$ de 200 % (fig. I.5). Ces auteurs attribuent l'augmentation de la surface spécifique et la microporosité du charbon actif avec le taux d'activation à la réaction d'hydrolyse qui se passe entre le ZnCl_2 et le précurseur.

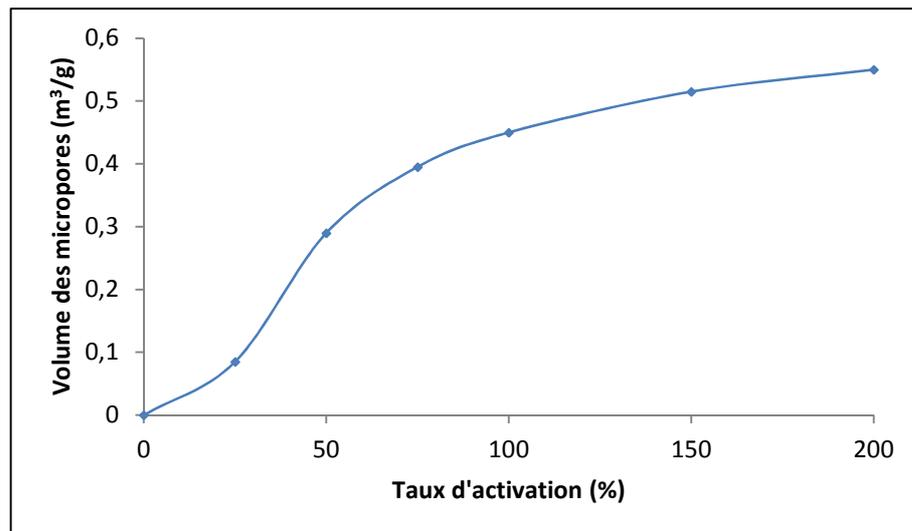


Fig. I.5. Variation de la surface spécifique et du volume des micropores en fonction de taux d'activation [42]

➤ **Débit de gaz inerte**

L'utilisation d'un faible débit de gaz inerte entraîne la formation d'un charbon actif avec une faible surface BET puisque les volatils ne seront pas éliminés de manière efficace. Les composés volatils non éliminés peuvent se redéposer sur la surface du carbonisat engendrant la fermeture de certains pores. Un débit important de gaz peut engendrer un refroidissement de la surface du carbonisat, ce qui aura pour effet de ralentir ou même d'inhiber certaines réactions qui apparaissent durant la pyrolyse [59].

➤ **Taille des particules du précurseur**

La carbonisation d'un matériau avec une taille de particules importante peut conduire à un charbon actif possédant une surface poreuse faible due à la faible vitesse des réactions de transformation du matériau et à la faible quantité de volatils éliminée. Pour des particules de faibles tailles, le même problème est rencontré car les particules étant petites, il y a des risques de destruction de la structure du précurseur empêchant le développement de la porosité. Par conséquent, il existe une fraction de taille optimale conduisant à des surfaces BET et microporeuses importantes [59].

➤ **Vitesse de chauffe**

Plus celle-ci est élevée plus on s'éloigne de la structure originale du précurseur. Les vitesses de chauffe élevées favorisent l'élimination rapide des matières volatiles en grande

quantité. Une pression importante engendrée par les composées volatiles à l'intérieur du matériau entraîne l'expulsion brutale des gaz produits et on obtient un solide macroporeux avec une faible surface poreuse et donc un rendement faible. Les faibles vitesses de chauffe quant à elles, augmentent le temps de séjour des matières volatiles dans le matériau favorisant leur repolymérisation au contact du carbonisat. Le solide formé présente donc, des pores de faibles diamètres comparés à ceux obtenus avec des vitesses de chauffe importantes [60].

I.9. Adsorption sur des billes d'alginate purs ou composites

1.9.1 L'adsorption sur des alginate purs

La fixation des cations polluants s'effectue par échanges ioniques au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate Fourest et al. [61]. La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption, permet la réalisation de billes utilisables en purification des eaux. C'est ainsi que l'équipe de Peretz et al. [62] a pu utiliser des billes d'alginate de calcium pour adsorber des nitrophénols. Un système similaire a été testé pour l'adsorption de colorants (Aravindhhan et al. 2007). L'adsorption des cations métalliques sur des billes d'alginate a également été largement étudiée : cuivre Veglio et al. [63], cadmium et plomb Papageorgiou et al. [64], manganèse Gotoh et al. [65] ou chrome Araujo et al. [66]. Comme dans le cas de l'alginate d'autres polysaccharides issus de ressources naturelles sont étudiés tel que le chitosane obtenu par traitement chimique ou enzymatique de la chitine. Ses propriétés adsorbantes proviennent des fonctions chimiques portées par les monomères essentiellement des fonctions d'alcool et amine. Le chitosane a été utilisé avec succès pour adsorber différents métaux lourds Guibal [67] ou molécules organiques Li et al. [68]

Par ailleurs, la présence de fonction amine permet de greffer facilement des fonctions supplémentaires, ce qui permet d'augmenter le champ d'application de ce biomatériau.

1.9.2 Adsorption sur billes composites d'alginate et d'argiles

L'usage des billes composites d'alginate et d'argiles dans l'adsorption et la rétention des métaux et des produits phytosanitaires est largement cité dans différents travaux. Ainsi, Lazaridis et al. [69] ont mis en place un matériel adsorbant sous une forme de billes Composites alginate-goethite. La capacité d'adsorption de ces matériaux vis à vis du Cr (III) Et du Cr (VI) a été évaluée ; elle augmente avec la teneur en goethite dans les billes, avec la diminution de la taille des billes et avec l'accroissement de la concentration des adsorbats en

solution. Ces billes peuvent être facilement régénérées après leur utilisation par un simple lavage avec l'acide HNO_3 (1M) suivi par une neutralisation à la soude (1M).

L'étude de la rétention de l'atrazine et de l'isoproturon a été réalisée sur une colonne remplie d'une couche de matériau composé de bentonite encapsulée dans des alginates Fernandez-Pérez et al. [70]. Cette étude a montré la capacité de ce matériau à adsorber les deux pesticides, permettant ainsi de réduire le risque de contamination des eaux souterraines. Pourront préparé et caractérisé un matériau adsorbant hydrogel composite composé d'alginate, de kaolinite et d'acrylate de sodium. Ils ont conclu que le matériau préparé peut potentiellement être utilisé dans divers domaines (environnementaux, pharmaceutiques). Récemment des billes issues de l'encapsulation du kaolin, de la bentonite et de l'amidon avec l'alginate ont été synthétisées Singh et al. [71]. Elles ont été ensuite utilisées dans l'étude de l'adsorption et de la désorption du dithiocarbamate. Cette étude montre que la présence du kaolin et de la bentonite au sein des billes augmente leurs capacités d'adsorption et retarde le relargage de la matière active adsorbée sur les billes.

1.9.3 Adsorption sur billes composites d'alginate et de charbon actif

Kim et al. [72] ont étudié l'adsorption des ions cuivre (Cu^{2+}) et du phénol sur des billes d'alginates contenant du charbon actif (matériau composite). L'adsorption des constituants en solutions simples ou binaires a été réalisée sur la poudre de charbon actif (CA), les billes d'alginates (AS) et les billes d'alginates contenant du charbon actif (CA-AS).

Les données d'adsorption à l'équilibre du phénol et du cuivre sur les adsorbants ont pu être représentées par l'équation de Langmuir. La capacité d'adsorption du cuivre sur les différents adsorbants a été donnée dans cet ordre : billes d'alginates (AS) > billes d'alginates contenant du charbon actif (CA-AS) > poudre de charbon actif (CA). Par contre, la capacité d'adsorption du phénol sur les mêmes adsorbants a été établie dans l'ordre suivant : poudre de charbon actif > billes d'alginates encapsulant le charbon actif > billes d'alginates.

L'adsorption compétitive a été décrite par trois modèles, la théorie de l'adsorption en solutions idéales (IAST) permettant la meilleure description des résultats.

Choi et al. [73] ont étudié l'adsorption du zinc et du toluène sur un matériau complexe composé d'alginate, de zéolite et de charbon actif. Cette étude visait à développer un nouvel adsorbant pour l'élimination à la fois, des composés organiques et inorganiques en solutions aqueuses. Des séries d'expériences ont été réalisées pour tester la capacité d'adsorption de tels matériaux. Les résultats ont montré que les billes préparées peuvent éliminer à la fois le zinc et le toluène des solutions aqueuses. La capacité maximale d'adsorption du matériau

composite pour le zinc et le toluène déduite de l'isotherme d'adsorption de Langmuir est respectivement de 4,3g/Kg et de 13,0g/Kg. Par ailleurs, Park et al. [74] ont utilisé des billes constituées d'un mélange hétérogène d'alginate et de charbon actif. Un adsorbant composite (CA-AS) a ainsi été développé en combinant les fonctions du gel d'alginate et du charbon actif, et ce matériau a été utilisé avec succès pour l'élimination simultanée des ions métalliques et des éléments organiques toxiques. Les analyses quantitatives ont montré qu'une grande part de l'adsorption des éléments organiques peut être attribuée au charbon actif contenu dans les billes composites alors que le constituant alginate a un rôle majeur dans l'élimination des métaux lourds. Enfin, Lin et al. [75] ont étudié l'élimination des composés organiques par les billes d'alginate dans lesquelles était en capsule de la poudre de charbon actif. Dans cette étude, plusieurs sortes de billes d'alginate contenant du charbon actif (CA-AS) ont été préparées dans le but d'améliorer la sélectivité de ces billes et leurs propriétés pour l'adsorption de nombreux composés de tailles moléculaires et de charges différentes, comme le p-chlorophénol, des acides humiques, l'acide gallique, le méthyle orange et le bleu de méthylène. Les billes CA-AS préparées en utilisant des ions calcium ont une charge négative et adsorbent aussi bien les composés chargés positivement que les composés neutres (sans charges). La quantité de charges peut être contrôlée en ajustant la concentration d'ions calcium utilisés dans le processus de préparation des billes. Le gel d'alginate préparé en utilisant le Fe (III) a une forte affinité pour l'acide gallique, composé chargé négativement. En utilisant les ions calcium, les billes d'alginate contenant le charbon actif, adsorbent sélectivement le p-chlorophénol d'un mélange de p-chlorophénol et d'acides humiques. Les résultats de cette étude suggèrent que les billes CA-AS peuvent être utilisées pour l'élimination de pesticides qui peuvent être présents à de faibles concentrations dans les eaux naturelles alors que ces dernières peuvent contenir une grande quantité de matières organiques dissoutes comme les substances humiques.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous présenterons des différents aspects pratiques de notre étude, à savoir :

- L'élaboration d'un charbon actif à partir des grignons d'olives ;
- Détermination des caractéristiques des différents matériaux préparés ;
- Démarche expérimentale de l'adsorption des ions de plomb en solution aqueuse sur le charbon actif commercial ainsi que les matériaux préparés et les techniques de mesure et d'analyses sont également décrites.

II.1. Préparation des charbons actifs à partir des grignons d'olives

Le déchet des grignons d'olives a été lavé afin d'éliminer les impuretés solubles dans l'eau et toutes les particules autres que le précurseur. La suspension a été filtrée et séchée à 90 °C. Le matériau stocké à l'abri de l'humidité, servira à la préparation des charbons actifs.

II.2. Imprégnation et carbonisation

Les charbons préparés ont été activés chimiquement avec le chlorure du zinc. Le mode opératoire utilisé est le suivant :

1. imprégnation d'une masse de 250 grammes de précurseur (grignons d'olives) avec une solution de $ZnCl_2$ de concentration désirée ;
2. introduction du mélange précurseur-solution dans une étuve réglée à 85 °C. Le mélange est maintenu à cette température pendant 7 heures ;
3. répartition de l'échantillon dans des creusets en porcelaine puis séjour de ceux-ci pendant 24 heures dans l'étuve réglée à 110 °C ;
4. introduction des creusets dans un four soumis à une vitesse de chauffe fixée à 10 °C/min et une température finale de carbonisation (ou pyrolyse) fixée à 600 °C sous un flux d'azote de 150 cm³/min ;
5. maintien de l'échantillon pendant 1heure à la température finale de pyrolyse avant de subir un refroidissement jusqu'à la température ambiante sous atmosphère d'azote pour éviter son oxydation ;
6. pesée du pyrolisat obtenu ;
7. lavage du pyrolisat.

II.2.1. Caractérisation des charbons actifs imprégnés

Les caractéristiques physiques (la masse volumique réelle, la masse volumique apparente, le volume poreux total, la porosité et le taux d'humidité) et chimiques (groupements fonctionnels de surface) des charbons actifs, commercial et préparé à partir des grignons d'olives ont été déterminées en utilisant les protocoles expérimentaux suivants :

II.2.2. Masse volumique réelle

Un échantillon est placé dans une étuve à 110°C pendant 24 heures afin de le débarrasser de toute son humidité. Une petite quantité de masse connue est mise dans un pycnomètre taré qu'on remplit de méthanol.

La connaissance du volume du pycnomètre, de la masse du matériau utilisé et de la masse volumique du méthanol (ρ_m), permet de calculer la masse volumique réelle de la biomasse ($\rho_{réelle}$)

Soit :

m_1 : masse du matériau (g).

m_2 : masse de méthanol (g).

m_t : masse totale (matériau + méthanol).

V_t : volume total du pycnomètre.

ρ_m : masse volumique du méthanol.

V_m : volume du méthanol utilisé.

V_R : volume réel du matériau.

$$V_m = \frac{m_2}{\rho_m}$$

$$V_R = V_t - V_m$$

$$\rho_{réelle} = m_1 / V_R$$

II.2.3. Masse volumique apparente

La méthode utilisée consiste à introduire dans une éprouvette préalablement lavée et séchée une quantité de l'échantillon correspondant à un volume apparent quelconque. Pour éviter l'adhésion de la poudre sur les parois de l'éprouvette, il est nécessaire de secouer l'ensemble afin d'obtenir un bon tassement de celle-ci. La connaissance de la masse de l'échantillon m_1 et du volume apparent (V_{app}) permet d'accéder à la masse volumique apparente (ρ_{app}) du matériau.

$$\rho_{app} = m_1 / V_{app}$$

II.2.4. Volume poreux total

Le volume poreux total de l'échantillon que nous avons exprimé par V.P.T est calculé à partir des masses volumiques apparente et réelle.

$$V.P.T = (1/ \rho_{app}) - (1/ \rho_{réelle})$$

IV.2.5. Taux d'humidité des charbons actifs

Le taux d'humidité du matériau des charbons actifs est déterminé en faisant séjourner pendant 24 heures les échantillons de charbons de masse connue dans une étuve réglée à 110°C. Au bout de 24 heures, l'échantillon est pesé et le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

Taux d'humidité

$$(\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100$$

Ou;

m_1 : masse de charbon actif avant étuvage ;

m_2 : masse du charbon séché à 110 °C pendant 24 heures.

Les caractéristiques physiques des charbons actifs en poudre sont rassemblées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Détermination des caractéristiques physiques des charbons actifs.

| Caractéristiques | Charbon actif commercial | Charbon activé à 25 % | Charbon activé à 50 % | Charbon activé à 75 % | Charbon activé à 100 % | Charbon commercial+agar agar | Charbon commercial+chitosane |
|--|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Diamètre moyen des particules | $\leq 63\mu\text{m}$ | $\leq 63\mu\text{m}$ | $\leq 63\mu\text{m}$ | $\leq 63\mu\text{m}$ | $\leq 63\mu\text{m}$ | $\leq 63\mu\text{m}$ | $\leq 63\mu\text{m}$ |
| Masse volumique apparente : ρ_{app} (g/cm ³) | 0.2031 | 0.4788 | 0.5116 | 0.5083 | 0.5771 | 0.604 | 0.314 |
| Masse volumique réelle : $\rho_{\text{réelle}}$ (g/cm ³) | 1.0413 | 1.008 | 1.3359 | 1.3391 | 1.2243 | 1.022 | 1.385 |
| Volume total des pores : V.P.T (cm ³ /g de charbon) | 3.9633 | 1.096 | 1.2060 | 1.2205 | 0.9160 | 0.9785 | 0.7220 |
| Taux d'humidité du charbon actif (%) | 27.9600 | 3.7300 | 3.7000 | 3.7300 | 3.7000 | 34.5254 | 11.9565 |

II.2.6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La technique spectroscopique IR est l'une des méthodes la plus utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative des matières organiques. Les spectres infrarouges des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de

Fourier (IRTF) de modèle « SHIMADZU FTIR 8000 », piloté par un ordinateur. L'analyse est faite avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Les pastilles des différents échantillons ont été préparées à partir d'un mélange de charbon actif - KBr avec une proportion 1 – 99 %, respectivement, puis fixées sur un porte échantillon et mises à l'intérieur de l'enceinte de mesure. Les spectres IRTF sont enregistrés dans la région allant de $4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$.

II.2.7. Détermination du pH charge point zéro (pH_{PZC})

$\text{Le pH}_{\text{PZC}}$ correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide est nulle.

Selon le protocole proposé par Boudrahem et al. [76], des aliquotes de 50 mL de solution de NaCl à 0,01M sont préparés dans plusieurs erlens. Leur pH est ajusté aux valeurs désirées au moyen de solutions de NaOH ou de HCl à 0,01 M. Une fois le pH constant, 0,15 gramme de matériau est ajouté dans chaque erlen. Ces derniers sont scellés et agités pendant 24 heures. Les filtrats sont ensuite récupérés et leurs pH sont mesurés. Le pH_{PZC} correspond au point où $\text{pH}_i = \text{pH}_f$.

II.3 Imprégnation des charbons actifs

Nous avons préparé des composites de charbon avec des taux d'imprégnation de 25 %, 50 %, 75 %, 100 % (Taux d'imprégnation (%) = masse de chitosane ou Agar agar/ masse des grignons d'olives). Pour ce faire, des échantillons de 5 g chacun de charbon commercial sont imprégnés avec des solutions aqueuses de différentes concentrations relatives en chitosane ou Agar agar. L'ensemble charbon actif commercial-solution est maintenue pendant 2 heures à une température de $85 \text{ }^\circ\text{C}$, puis le solide est séché pendant 24 heures dans une étuve réglée à $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Le produit sec récupéré est ensuite subit une opération de broyage et de tamisage pour le transformer en poudre dont les particules ne dépassent pas $63 \mu\text{m}$ de diamètre.

II.4.Préparation des billes de chitosane

Le chitosane est dissout dans l'eau distillée légèrement acidifiée par l'acide acétique (0,5M), sous agitation magnétique (pour éviter la formation d'agglomérats) pendant trois heures.

La solution aqueuse du chitosane ainsi formée est introduit dans une ampoule a décantée puis gélifié goutte à goutte dans un bain de solution alcaline de NaOH de concentration (0.5M)

(Figure II.1). La gélification dans cette solution est instantanée et la formation des billes de chitosane se fait par réticulation de chaine.

Après une période de maturation de deux heures, les billes sont récupérées, filtrées puis lavées et laissées dans l'eau distillée. Les billes ainsi obtenus sont nommées hydrogels. Une partie des billes hydrogels est séchée à l'air libre et deviennent ainsi des «xérogels».

- 1 : ampoule à décantée ;
- 2 : support ;
- 3 : cristallisoir qui contient des billes de chitosane ;
- 4 : plaque chauffante.

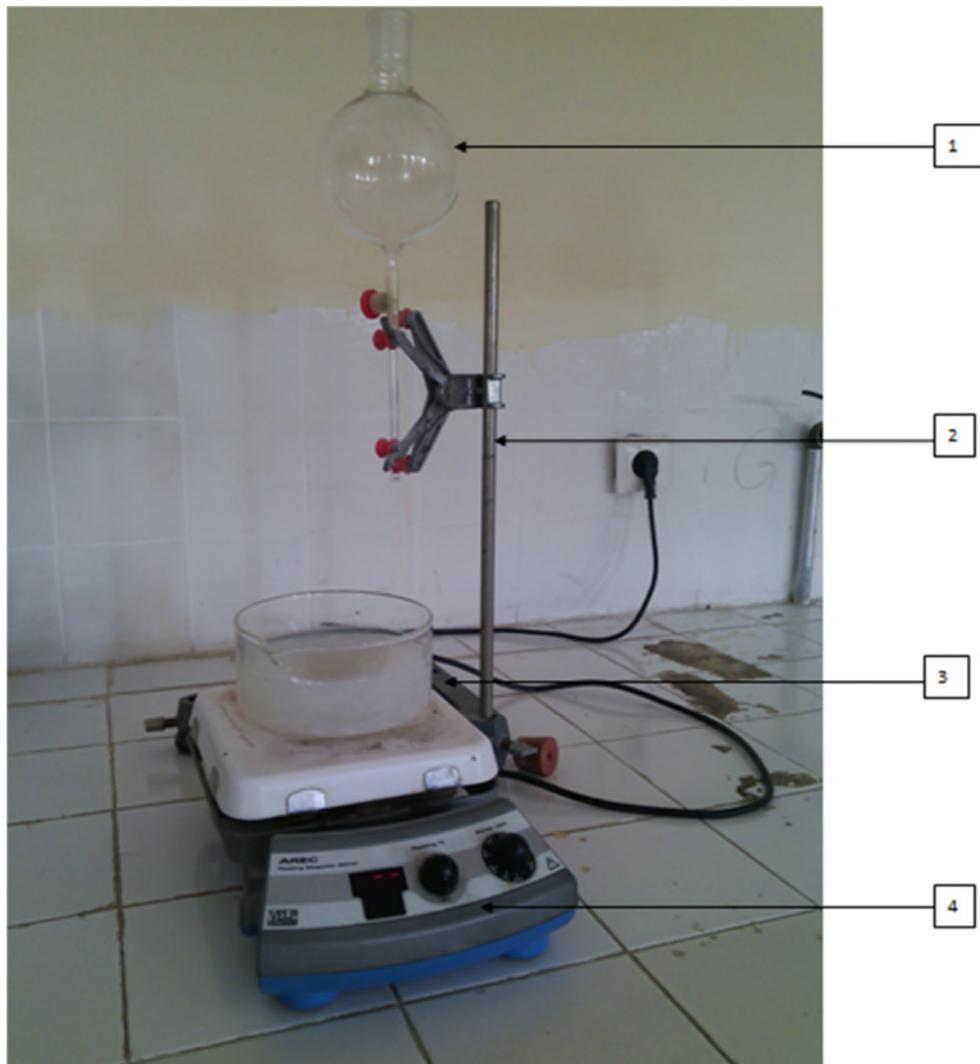


Figure II.1 : montage de la préparation des billes de chitosane

II.5.Procédure expérimentale d'adsorption

On verse dans le réacteur la solution de concentration initiale C_0 en ions de plomb et à pH connu. On d'éclanche l'agitation qui est maintenu à 400 tr/min et on attend que la température du mélange se stabilise à la température que l'on s'est fixé (25 °C). Lorsque la température de la solution se stabilise, on introduit la quantité de charbon actif et on d'éclanche simultanément le chronomètre. Des échantillons du mélange réactionnel sont prélevés à des intervalles de temps bien défini afin de suivre l'évolution de la concentration en Pb^{2+} . Les échantillons prélevés sont filtrés rapidement afin d'empêcher la réaction d'adsorption de se poursuivre en dehors du réacteur. Les filtrats sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) à la longueur d'onde $\lambda=283.3$ nm correspondant au maximum d'absorption des ions Pb^{2+} .

Les solutions de différentes concentrations en Pb^{2+} sont obtenues en procédant aux dilutions d'une solution mère préparée avec 1000 mg de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ de pureté 100 % par litre de solution. Le pH des solutions est ajusté par addition de petites quantités d'acide nitrique HNO_3 dilué (0,1 M) (pureté de 100 % (CHEMINOVA)).

Le dispositif expérimental (Figure I.2) comporte essentiellement:

- 1 : Couvercle ;
- 2 : Erlenmeyer ;
- 3 : Solution de du mélange réactionnel ;
- 4 : Barreau magnétique de 3 cm de longueur et de 0,5 cm de diamètre;
- 5 : Agitateur magnétique chauffant;
- 6 : Bouton de réglage de la température ;
- 7 : Bouton de réglage de la vitesse de l'agitation ;
- 8 : Alimentation.

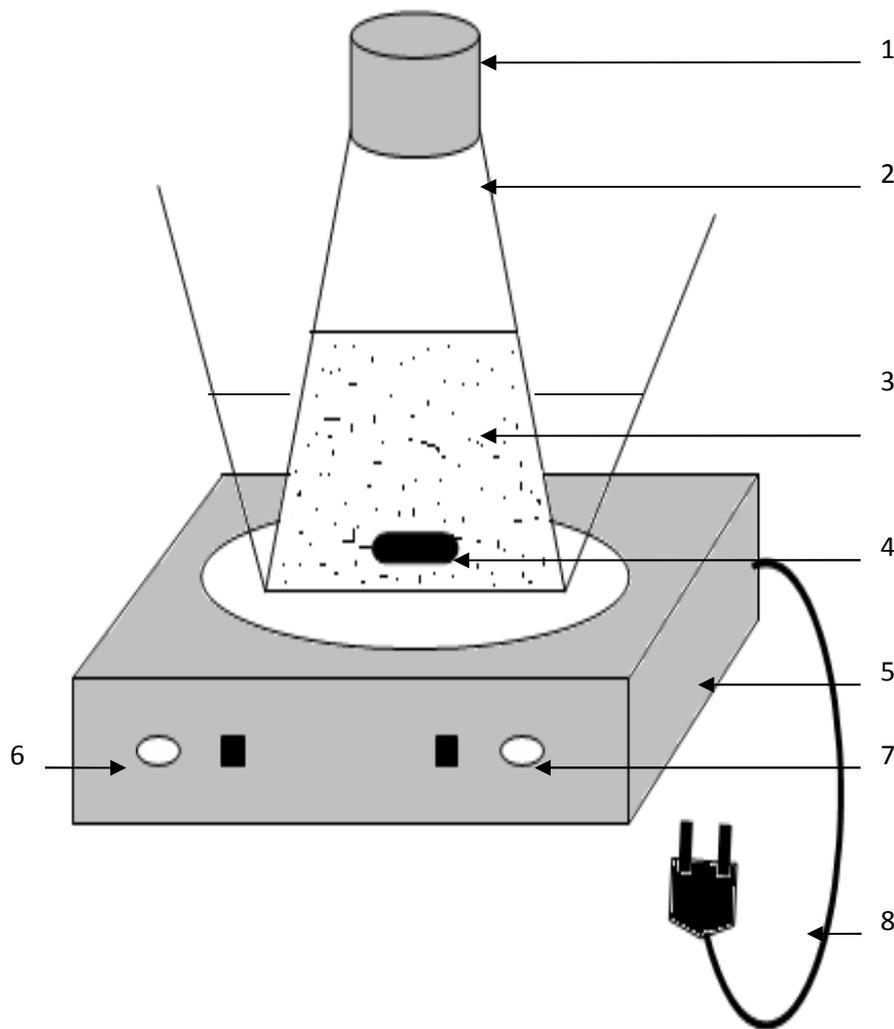


Figure II.2 : Dispositif expérimental d'adsorption.

II.6. Méthode d'analyse : La spectrophotométrie d'absorption atomique

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode très utilisée pour doser des métaux présents en solution. C'est une méthode de dosage rapide et précise qui permet de détecter les éléments même à l'état de traces. Elle est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état fondamentale E_0 peut absorber des photons $h\nu$ et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser.

Cette population d'atomes est générée dans un atomiseur ou elle est éclairée par un rayonnement lumineux de longueur d'onde λ , d'intensité I_0 . Lors du passage de ce rayonnement au travers du nuage atomique, les atomes au niveau fondamental E_0 peuvent

absorber de la lumière de telle sorte que, à la sortie du nuage, l'intensité lumineuse est égale à I à la même longueur d'onde. Les atomes qui sont passés à l'état excité E_1 vont très rapidement revenir à l'état fondamental en émettant un photon de même énergie que celle de celui qui a été absorbée, et par conséquent, à la même longueur d'onde λ .

La quantité d'énergie absorbée est directement proportionnelle au nombre d'atomes à doser. La concentration de l'élément à doser est donnée par la Loi de **Beer-Lambert** :

$$\text{Log } (I_0 / I) = A.L.C$$

Avec:

I_0 : intensité du faisceau lumineux incident;

I : intensité du faisceau lumineux après l'absorption ;

A : constante dépendant de la fréquence caractéristique de l'élément à doser (coefficient d'extinction moléculaire);

L : Longueur du trajet optique dans la flamme contenant l'élément à doser ;

C : Concentration de l'élément à doser.

Nos analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Shimadzu de type AA6500 assisté par micro-ordinateur après avoir déterminé la courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration. Selon le schéma général de l'installation (figure II.3), on distingue :

- Une source de lumière qui produit une radiation caractéristique de l'élément à doser à la longueur d'onde λ ;
- Un atomiseur (flamme) dont le rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental ;
- Un monochromateur qui sert à éliminer toutes les radiations autres que celles à la longueur d'onde λ ;
- Un détecteur couplé à un système électrique pour enregistrer et traiter les signaux.

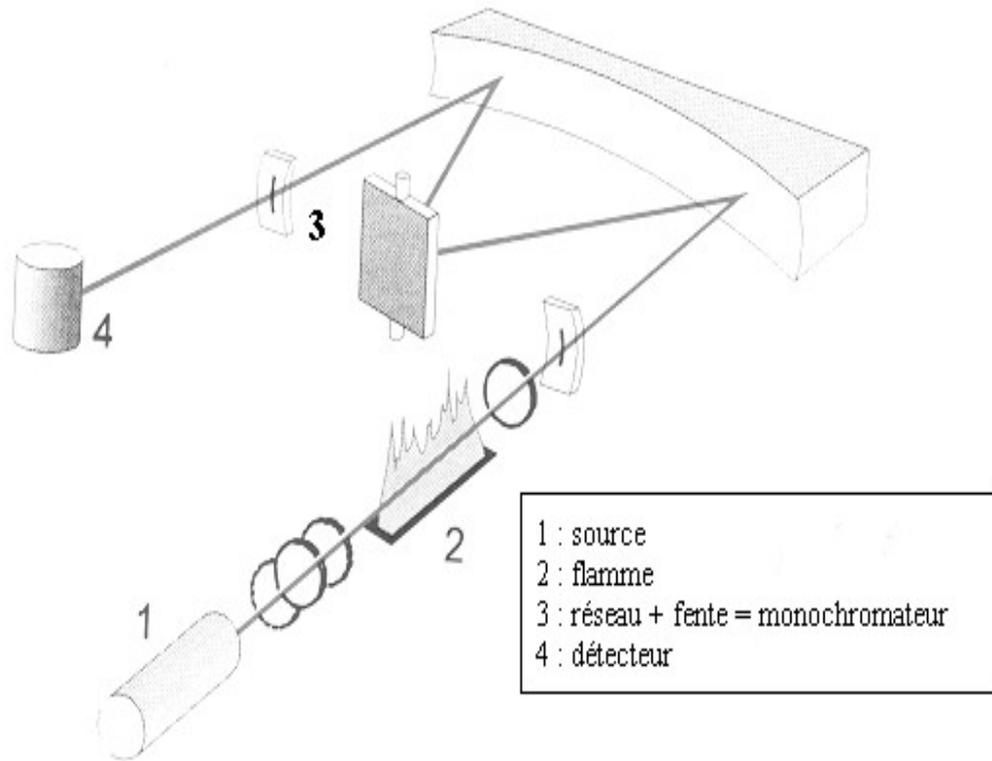


Figure II.3.: Schéma de principe de fonctionnement de la spectrophotométrie d'absorption atomique.

Chapitre III

Résultats et discussions

Cette étude expérimentale comporte essentiellement trois parties : la première consiste à mettre en évidence les rôles de l'activation du déchet des grignons d'olives par $ZnCl_2$ et de l'encapsulation du charbon commercial. Nous avons également réalisé l'étude de l'influence de certains paramètres physico-chimiques (le temps de séjour, la concentration initiale en Pb^{2+} , le pH, et la concentration en matériau) sur l'adsorption des ions Pb^{2+} par les différents matériaux testés (charbon industriel, charbon préparé à partir des grignons d'olives, composites charbon commercial-chitosane et charbon commercial-agar agar).

La seconde étude permet de trouver les modèles d'isothermes qui décrivent le mieux les résultats d'adsorption. La capacité d'adsorption, l'hétérogénéité de la surface du matériau ainsi que son affinité pour l'ion Pb^{2+} sont déduites. Dans la dernière partie, nous avons testé les modèles cinétiques du premier ordre, du second ordre et de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris.

III.1. Etude de l'adsorption des ions Pb^{2+}

III.1.1. Effet du taux d'activation sur la quantité des ions Pb^{2+} adsorbée

Pour bien mettre en évidence le rôle de l'activation des grignons d'olives, nous avons effectué des essais préliminaires d'adsorption des ions Pb^{2+} sur le déchet activé avec différents taux d'activation et non activé.

Les résultats expérimentaux (fig.III.1) montrent que le processus d'activation a une grande influence sur la cinétique d'adsorption des ions Pb^{2+} . En effet, nous remarquons qu'une activation avec $ZnCl_2$ suivie d'une carbonisation permet de faire passer la quantité d'adsorption de 33mg/L à 50 mg/L. L'activation a donc une grande influence sur le taux de récupération des ions Pb^{2+} . D'autre part, nous constatons que l'adsorption est pratiquement totale au bout des 5 premières minutes de contact adsorbat- adsorbant avec le charbon activé 75% alors qu'il faut plus de 50 minutes de contact en présence du déchet pour atteindre un pseudo-palier.

De cette étude préliminaire, nous déduisons que même si les grignons d'olives adsorbent des ions métalliques, il n'en demeure pas moins que les résultats obtenus ne sont pas intéressants comparés à ceux que l'on obtient avec les charbons activés avec $ZnCl_2$.

Cette figure (fig.III.1) montre également une augmentation du taux de récupération des ions Pb^{2+} lorsque le taux d'activation augmente. Cependant, pour des concentrations relatives en $ZnCl_2$ de 75 et 100 %, les courbes obtenues sont pratiquement confondues. Donc 75 % représente le taux optimal. Ce dernier conduit à une élimination totale ($R = 100\%$) des ions Pb^{2+} de la solution à 50 mg/L.

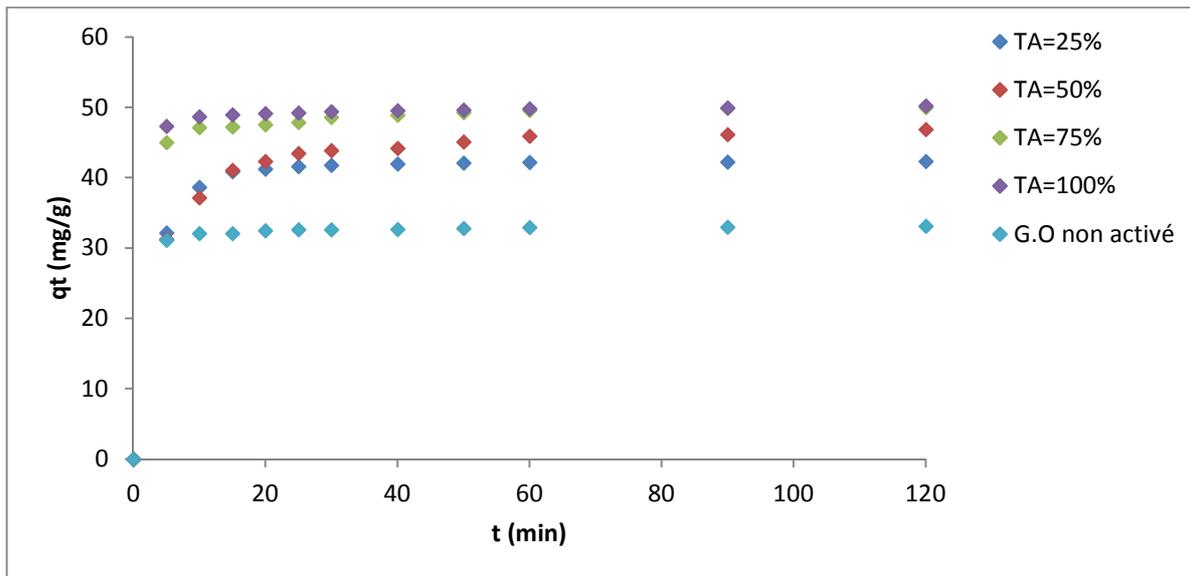


Fig.III.1: Évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différents taux d'activation.

Conditions : pH = 5, w = 400 tr/min, $[Pb^{2+}] = 50$ mg/L, T = 25°C et [ch] = 0.25g/250mL.

III.1.2. Effet de la durée de contact adsorbant-adsorbé et la concentration initial en Pb^{2+}

Pour cette étude nous avons utilisé deux charbons actifs de différentes origines : charbon actif commercial et charbon actif préparé à partir des grignons d'olives avec un taux d'activation de 75%.

L'utilisation du charbon actif préparé nous permet de faire une comparaison sur l'efficacité d'adsorption de ce matériau par rapport à l'efficacité du charbon commercial. Pour déterminer la durée de contact adsorbant – solution permettant d'éliminer la majeure partie des ions Pb^{2+} , nous avons suivi la concentration résiduelle en Pb^{2+} des solutions traitées en fonction du temps de contact. L'étude de l'effet du temps de contact entre l'adsorbant et

l'adsorbat est réalisée pour différentes concentrations en soluté en maintenant le pH des solutions à 6 pour une agitation de 400 tr/min et à 25 °C.

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption est pratiquement totale au bout de 5 minutes, en présence de charbon actif préparé (fig.III.2) et 60 minutes en présence de charbon actif commercial (fig.III.3). L'adsorption est donc beaucoup plus rapide en présence de charbon actif préparé à partir des grignons d'olives. La durée de contact au bout duquel l'équilibre est atteint pour chaque charbon est indépendante de la concentration initiale de la solution en Pb^{2+} .

Ces résultats révèlent que la fixation des ions Pb^{2+} adsorbée est assez rapide au début du processus et ralentit à l'approche de l'équilibre. La grande vitesse d'adsorption qui caractérise la première période est due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface des matériaux utilisés. La deuxième période, quant à elle, est caractérisée par une faible vitesse d'adsorption probablement due au fait que les sites d'adsorption non occupés durant la première période deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaître entre les molécules de soluté en solution et ceux adsorbés.

Nous constatons également que la quantité des ions Pb^{2+} adsorbée augmente en fonction de la concentration initiale de la solution. Cette augmentation de la quantité adsorbée lorsque C_0 augmente, peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en Pb^{2+} entre la solution et la surface de l'adsorbant.

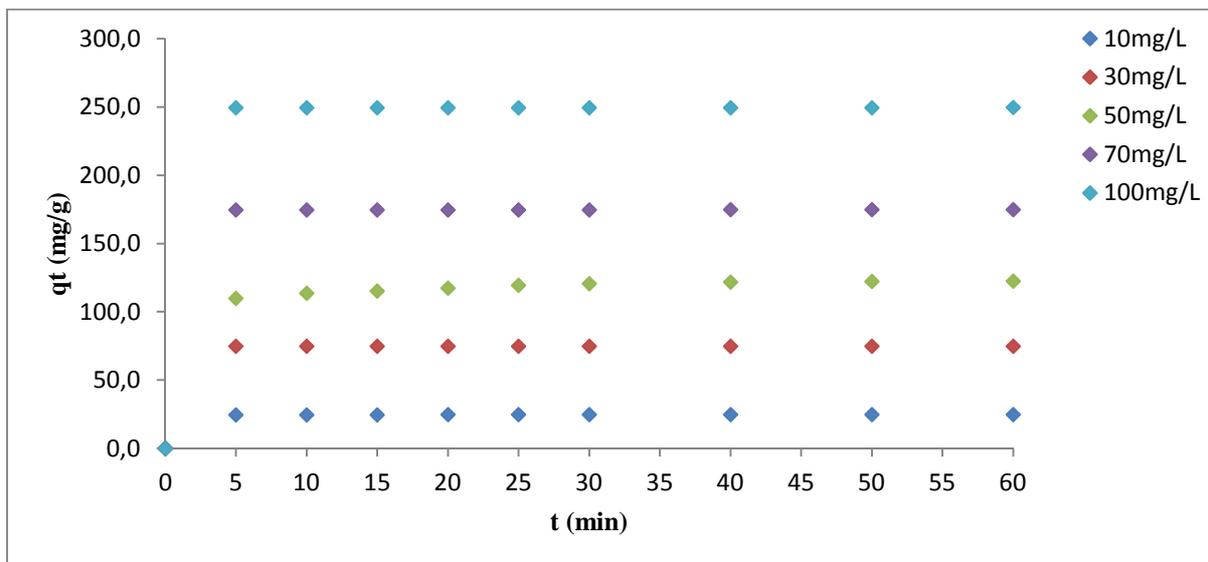


Fig.III.2: Evaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes concentration de Pb^{2+} « charbon préparé ».

Conditions : pH = 5, w = 400 tr/min, T = 25°C et [ch]= 0.1g/250mL, TA=75%.

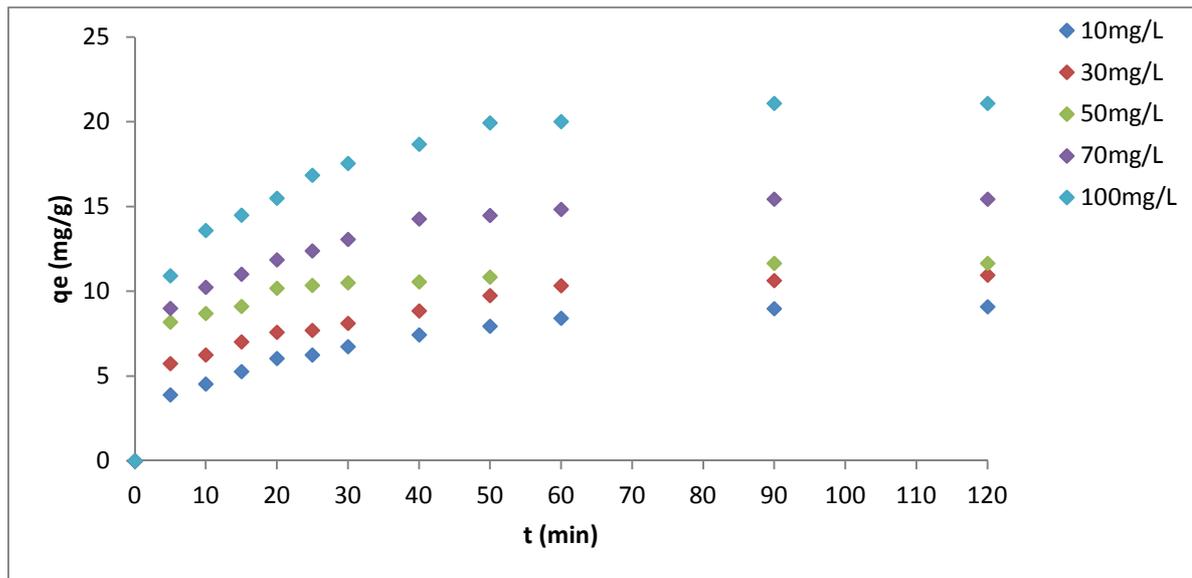


Fig.III.3: évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes concentration de Pb^{2+} « charbon commercial ».

Conditions : pH = 5, w = 400 tr/min, T = 25°C et [ch]= 0.1g/250mL.

III.1.3. Effet de la suspension sur les ions Pb^{2+} adsorbée

La surface de contact entre un adsorbant et la solution joue un rôle déterminant sur le phénomène de l'adsorption. La capacité d'adsorption d'un solide aussi bien que le temps requis pour atteindre l'équilibre est liés également à ce paramètre. L'effet de la suspension sur la quantité des ions Pb^{2+} adsorbée par le charbon actif préparé a été étudié dans la gamme de concentration en matériau allant de 0,1 à 0,3 g / 250 mL. La cinétique de l'adsorption à été effectuée pour une concentration initiale en en Pb^{2+} de 50 mg/L, un pH de 5, une agitation de 400 tr/min et une température de 25 °C. Les résultats des expériences sont présentés sur les Fig.III.4. Cette figure montre que la quantité des ions Pb^{2+} adsorbée diminue lorsque la suspension des particules passe de 0,1 à 0,3 g/ 250 mL. Cette diminution peut s'expliquer par agglomération des particules du charbon actif. Ceci nous permet de conclure que la concentration de la suspension optimale est 0,1 g/ 250 mL. Celle-ci sera utilisée dans la suite de notre étude.

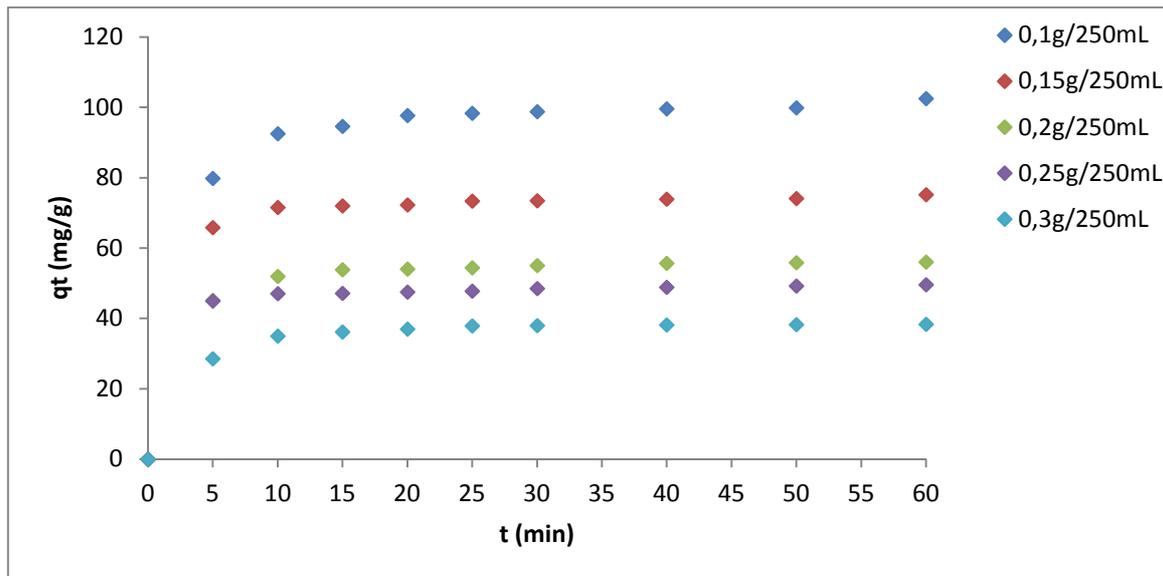


Fig.III.4: Evolution de la quantité de Pb^{2+} adsorbée par le charbon actif préparé à différentes concentrations de suspension en fonction du temps.

Conditions : $pH = 5$, $w = 400$ tr/min, $T = 25^{\circ}C$ et $[Pb^{2+}] = 50$ mg/L, $TA = 75\%$.

III.1.4. Effet du pH de la solution sur la quantité des ions Pb^{2+} adsorbée

L'adsorption des ions Pb^{2+} en solution aqueuse sur une surface d'un solide dépend non seulement de la porosité mais également de la surface du charbon et du degré de dissociation de la charge superficielle du solide. Ce dernier facteur est en relation avec le pH du milieu. L'adsorption des ions Pb^{2+} sur le charbon actif préparé a été étudiée en fonction du pH de la solution. Les expériences ont été réalisées pour une concentration initiale en Pb^{2+} de 50 mg/L et une température de 25 °C.

La Fig.III.5 donne la quantité de Pb^{2+} adsorbée en fonction du pH de la solution. Cette figure met en évidence une augmentation de la quantité de Pb^{2+} adsorbée lorsque le pH augmente. Cependant, pour des pH supérieurs à 6, les courbes obtenues sont pratiquement confondues. Donc pH 6 représente le pH optimal.

A faibles valeurs du pH, la concentration en ions H_3O^+ est largement supérieure à celle des ions métalliques (protonation excessive), ce qui leur permet de rentrer en compétition avec les ions Pb^{2+} pour l'occupation des sites d'adsorption du charbon actif. Ceci explique la faible quantité de Pb^{2+} adsorbée. Ces résultats rejoignent ceux obtenus par Boudrahem et al.

[76] qui ont étudié l'adsorption d'ions Pb^{2+} sur un charbon actif préparé à partir du marc de café.

Lorsque le pH augmente (de 5 à 8), la concentration en ions H_3O^+ diminue, et les sites de surface de charbon actif se dissocient suite à la libération d'ions H^+ (lors de nos expériences, le pH mesuré à la fin de l'expérience nous a permis de constater une augmentation de la concentration des protons dans la solution ; diminution du pH), ce qui a pour effet de favoriser l'adsorption des ions Pb^{2+} .

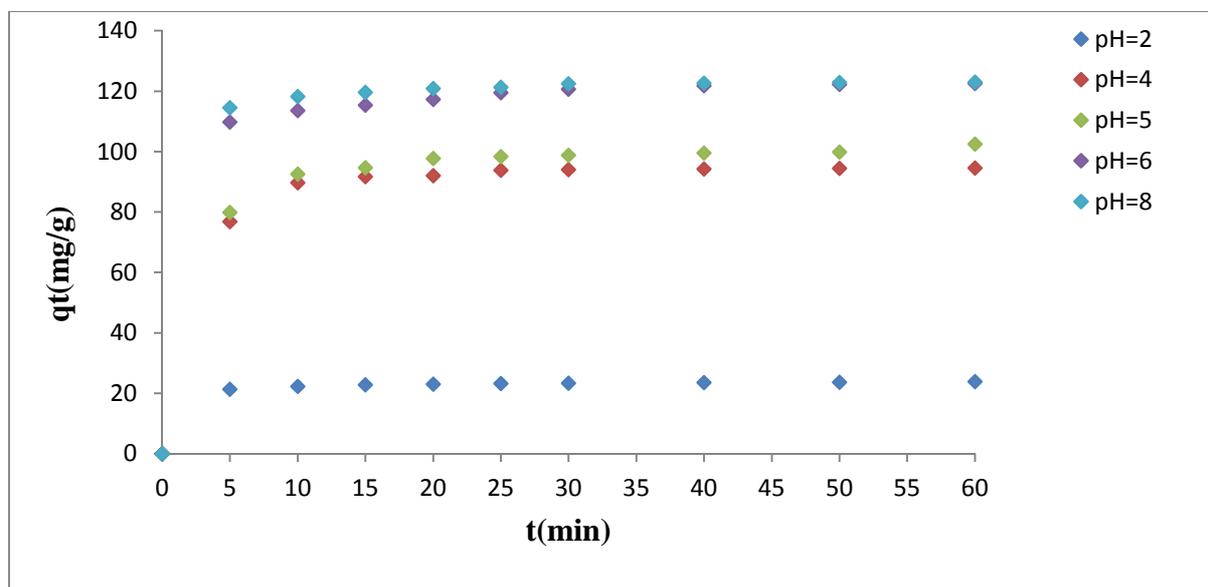


Fig.III.5: Evaluation de la quantité adsorbée de Pb^{2+} en fonction du temps pour différents pH de la solution.

Conditions : $w = 400$ tr/min, $T = 25^\circ C$ et $[ch] = 0.1g/250mL$, $[Pb^{2+}] = 50mg/L$, $TA = 75\%$.

Si on regarde avec attention les résultats présentés, on constate que le charbon préparé à partir des grignons d'olives (249 mg/g) adsorbe environ 11 fois plus que le charbon actif commercial. Compte tenu de la grande capacité d'adsorption de ce matériau, ce lui-ci peut être utilisé sans une autre modification chimique. Cependant, afin d'une éventuelle amélioration de la capacité d'adsorption du charbon actif commercial, nous envisageons de tester l'effet d'une encapsulation du charbon commercial dans des billes de chitosane d'agar agar.

III.2. influence de l'encapsulation sur la chimie de surface

La chimie de surface des adsorbants ou des solides en générale, se dessine après l'opération de modification ou d'encapsulation puisque les fonctions de surfaces sont introduites lors de cette étape. En réalité, la nature chimique est liée à la composition de l'agent d'encapsulation et aux conditions de traitement. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres.

III.2.1. Détermination du pH charge point zéro (pH_{PZC})

Le pH_{PZC} correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface du solide est nulle.

Les valeurs de pH charge point zéro des matériaux non modifiés et modifiés ont été déterminées en utilisant la méthode décrite dans la partie expérimentale. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau III.1

Tableau III.1. : pH_{PZC} et capacité d'adsorption des biomatériaux

| Biomatériaux | Charbon actif préparé | Charbon commercial | Charbon commercial-agar agar | Charbon commercial-chitosane |
|-------------------|-----------------------|--------------------|------------------------------|------------------------------|
| pH _{PZC} | 3,50 | 6,2 | 5,50 | 6,00 |

Les résultats représentés sur le Tableau III.1 indiquent que la composition en groupements fonctionnels de surface des matériaux utilisés dépend non seulement de son origine mais également de l'agent d'encapsulation.

En effet, le pH charge point zéro du charbon actif commercial diminue lorsque ce dernier est imprégné avec agar agar et chitosane. D'après nos résultats, la diminution du pH_{PZC} des composites a pour effet d'améliorer le processus d'adsorption du plomb en solution. Ce résultat peut être attribué à l'échange cationique qui se fait entre H⁺ des groupements acides de surface et le Pb²⁺ en solution. Ce qui se manifeste par une diminution du pH de la solution traitée puisque celui-ci passe de 6 à 4. En ce qui concerne le charbon actif préparé, la meilleure capacité d'adsorption est obtenue avec le matériau non imprégné pour lequel le pH_{PZC} est le plus faible. Ces résultats indiquent que la chimie de surface des

adsorbants n'est pas suffisante pour expliquer le phénomène d'adsorption. Une caractérisation physique permettant de déterminer la surface spécifique et la porosité des matériaux préparés nous paraît nécessaire pour expliquer l'adsorption des ions Pb^{2+} sur ces matériaux.

III.2.2. Analyse par Spectroscopie infra- rouge

En vue d'une identification des fonctions de surface, les différents matériaux ont été soumis à une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres obtenus sont présentés sur la Fig.III.6. Dans le tableau III.2, nous avons présenté les principaux bandes identifiées ainsi que les fonctions chimiques qui leurs sont associées.

Globalement, l'analyse des spectres des composites montre que les groupements fonctionnels actifs à la surface de ces matériaux sont constitués principalement par les liaisons $-OH$ des polymères et polysaccharides et les liaisons du type $-CH_2$ et $-COOH$ très connues pour leur implication dans l'adsorption des polluants. Concernant, le charbon actif préparé six signaux sont mis en évidence : les liaisons $C=O$ des fonctions carboxyliques ; un signal correspondant aux liaisons $C=O$ des cétones ; les liaisons $C=O$ des aldéhydes; les liaisons $C=O$ des fonctions carboxyliques; bande de faible intensité correspondant aux liaisons $C=O$ des éthers et les liaisons $C=O$ des fonctions lactoniques.

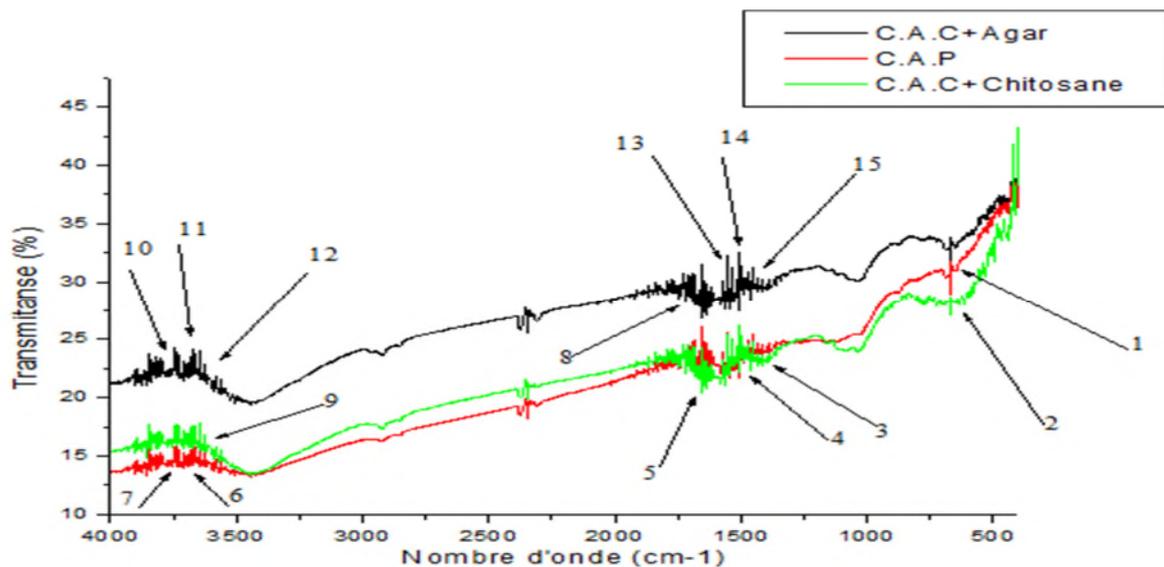


Fig.III.6: Spectre infrarouge des différents matériaux.

Tableau III.2: Principaux pics et fonctions chimiques associées.

| Charbon actif préparé à partir des grignons d'olives | | Composite charbon actif commercial-agar agar | | Composite charbon actif commercial-chitosane | | Charbon actif commercial | |
|--|-------------------------|--|-------------------------------------|--|-------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1392 | Liaison O-H | 667 | Alcynes C-H | 600 | Alcynes C-H | 1705 | Fonction carboxylique C=O |
| 1450 | Acide carboxylique C=O | 1421 | Aldéhydes et cétone CH ₂ | 665-763 | Alcool et Phénol OH | 1715 | Cétone C=O |
| 1506 | Acide carboxylique C=O | 1470 | Alcanes | 1400-1448 | Aldéhydes et cétone CH ₂ | 1725 | Aldéhydes C=O |
| 1554 | C=O | 1556-1654 | Alcènes C=C | 1566 | Amines N-H | 1730 | C=O carboxylique |
| 1633 | Liaison C=O | 1708 | Cétone C=O | 1631 | Amides C=O | 1735 | C=O Fonction éther |
| 1671 | C=O Alcène | 2341 | Aldéhydes C-H | 16700 | Acide carboxylique C=O | 1780 | C=O Fonction lactonique |
| 3543-3815 | Groupement carboxylique | 3626-3865 | Alcool OH | 3646-3870 | Alcool et amides OH et N-H | | |

III.3. Effet du taux d'encapsulation sur la quantité pb²⁺ adsorbée

Dans le but d'exploiter d'avantage les propriétés du charbon actif commercial, il est crucial d'accroître fortement ces propriétés physico-chimiques en l'encapsulant. L'effet du taux d'encapsulation sur la quantité des ions Pb²⁺ adsorbée à été étudié dans l'intervalle 25 – 100 %, avec une suspension de 0,1 g/250 mL, une température de 25 °C et pour une concentration initiale en Pb²⁺ de 50 mg/L. Les résultats des expériences sont présentés sur les (Fig.III.7 à Fig.III.8).

Les résultats expérimentaux (Fig.III.7 à Fig.III.8) montrent que le processus d'encapsulation du charbon actif commercial à une grande influence sur la cinétique d'adsorption des ions Pb²⁺. En effet, nous remarquons qu'une encapsulation permet de faire passer la quantité des ions Pb²⁺ adsorbée de 18 à 120 mg/g. D'autre part, nous constatons que la quantité des ions Pb²⁺ adsorbée augmente avec l'augmentation du taux d'encapsulation.

Cependant, pour des concentrations relatives en agar agar ou chitosane de 50, 75 et 100 %, les courbes obtenues sont pratiquement confondues (faible variation de la quantité des ions Pb^{2+} adsorbée en fonction du taux d'activation). Donc 75 % représente le taux optimal.

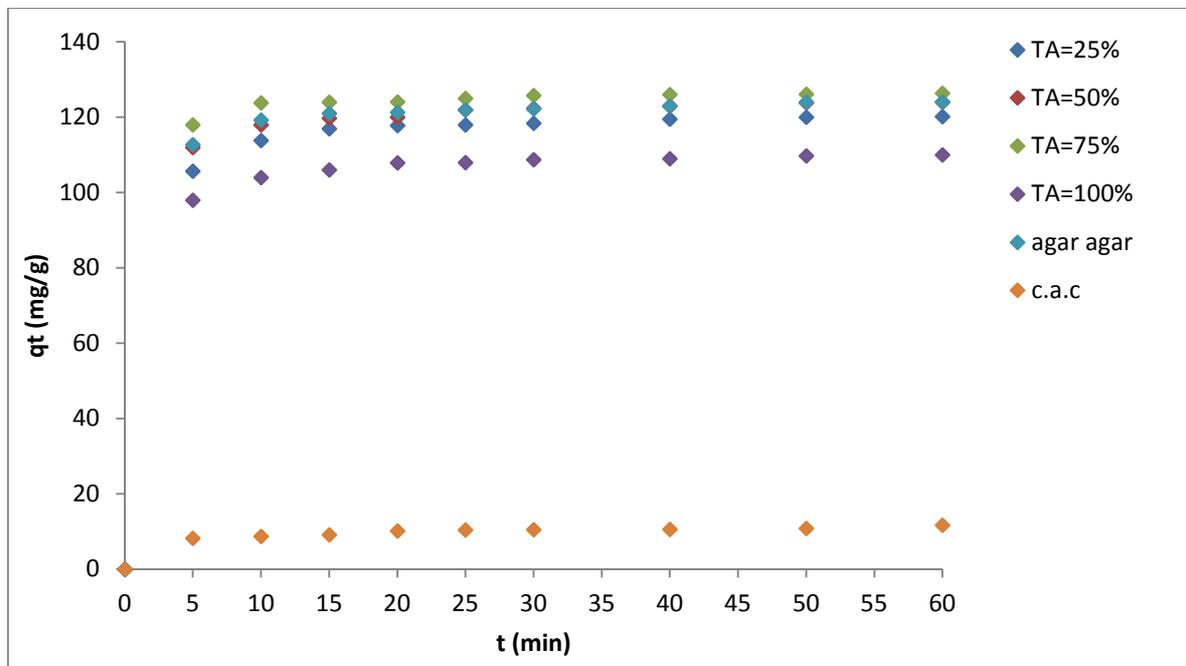


Fig.III.7: Evaluation de la quantité adsorbée de Pb^{2+} en fonction du temps pour différents taux d'encapsulation « charbon commercial-agar agar ».

Conditions : $w = 400$ tr/min, $T = 25^\circ C$, $[susp] = 0.1g/250mL$, $[Pb^{2+}] = 50mg/L$ et $pH = 6$

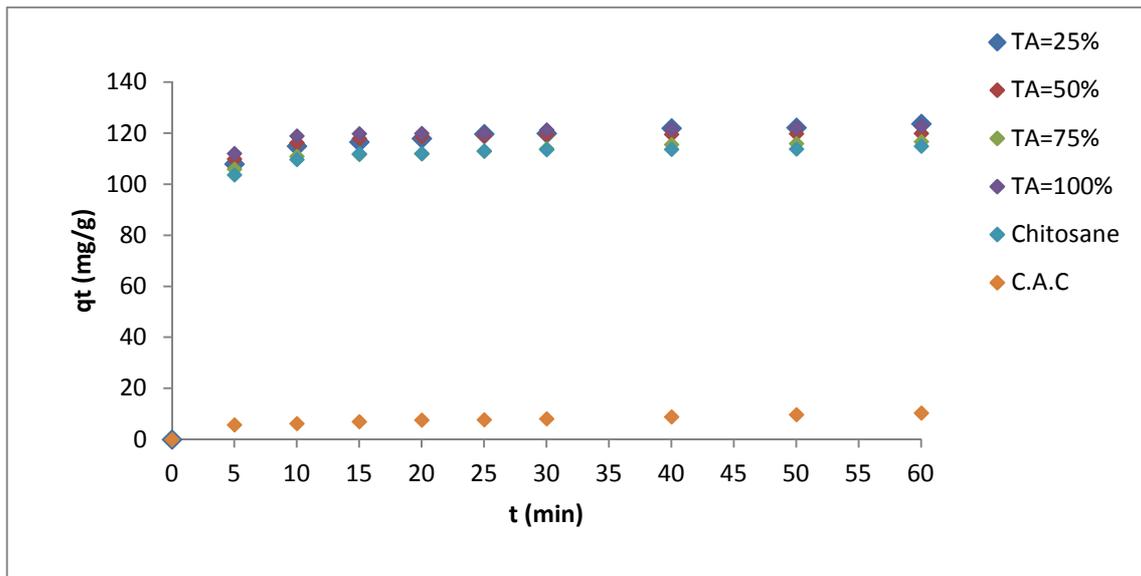


Fig.III.8: Evaluation de la quantité adsorbée de Pb^{2+} en fonction du temps pour différents taux d'encapsulation « charbon actif commercial –chitosane ».

Conditions : $w = 400$ tr/min, $T = 25^{\circ}C$, $[susp] = 0.1g/250mL$, $[Pb^{2+}] = 50mg/L$ et $pH = 6$.

III.4. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbé

Les essais sont conduits suivant la procédure expérimentale décrite précédemment. L'étude de l'effet du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé est réalisée pour différentes concentrations en soluté en maintenant le pH des solutions à 6 pour une masse de composite (charbon actif commercial-agar agar et charbon actif commercial-chitosane) égale à 0,1 g / 250 mL de solution.

Les résultats obtenus sur les deux composites préparés révèlent que la fixation des ions Pb^{2+} est assez rapide au début du processus (période 1) et ralenti à l'approche de la saturation (période 2) (Fig.III.9 et III.10).

Si on venait à comparer la quantité adsorbée sur les deux composites, on voit bien que l'adsorption est meilleure en présence du charbon commercial encapsulé par agar agar. Ce résultat est attribué aux bonnes propriétés physico-chimiques (rapport fonctions acides /fonctions basiques et l'électronégativité) de l'agent d'encapsulation agar agar ($C_{12}H_{18}O_9$) comparées à celles de chitosane ($C_8H_{13}NO_5$).

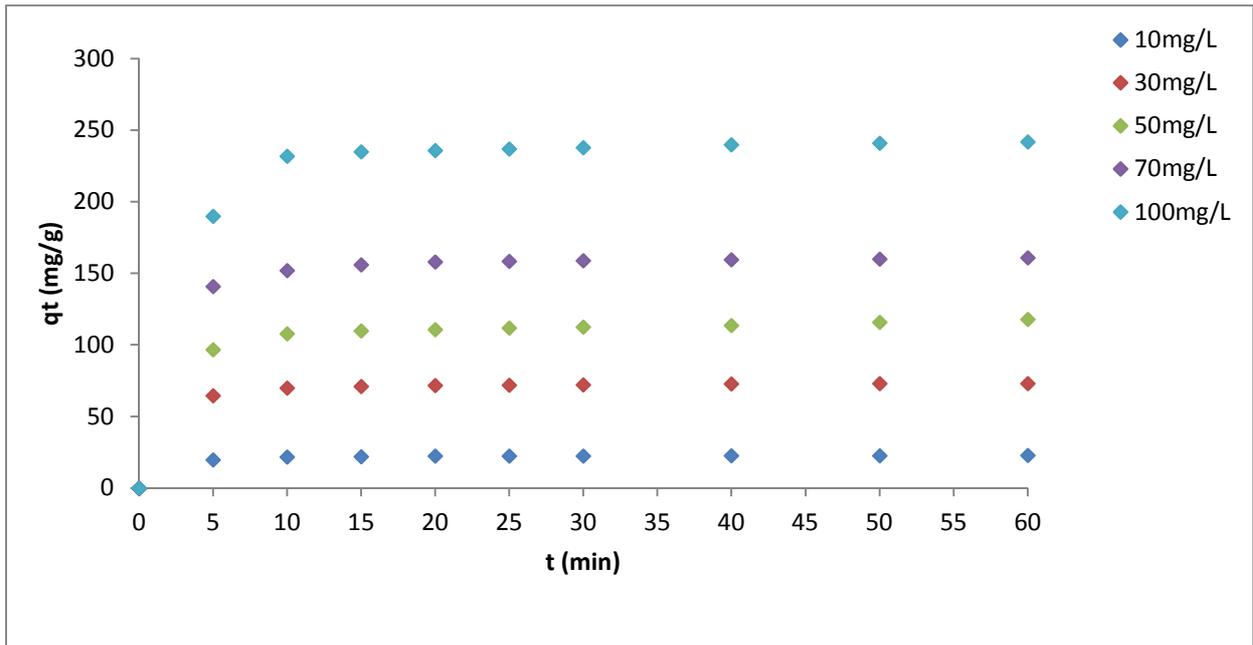


Fig.III.9: Évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes concentration de Pb^{2+} « charbon actif commercial-agar agar ».

Conditions : pH = 6, w = 400 tr/min, T = 25°C, [ch]= 0.1g/250mL et TA=50%.

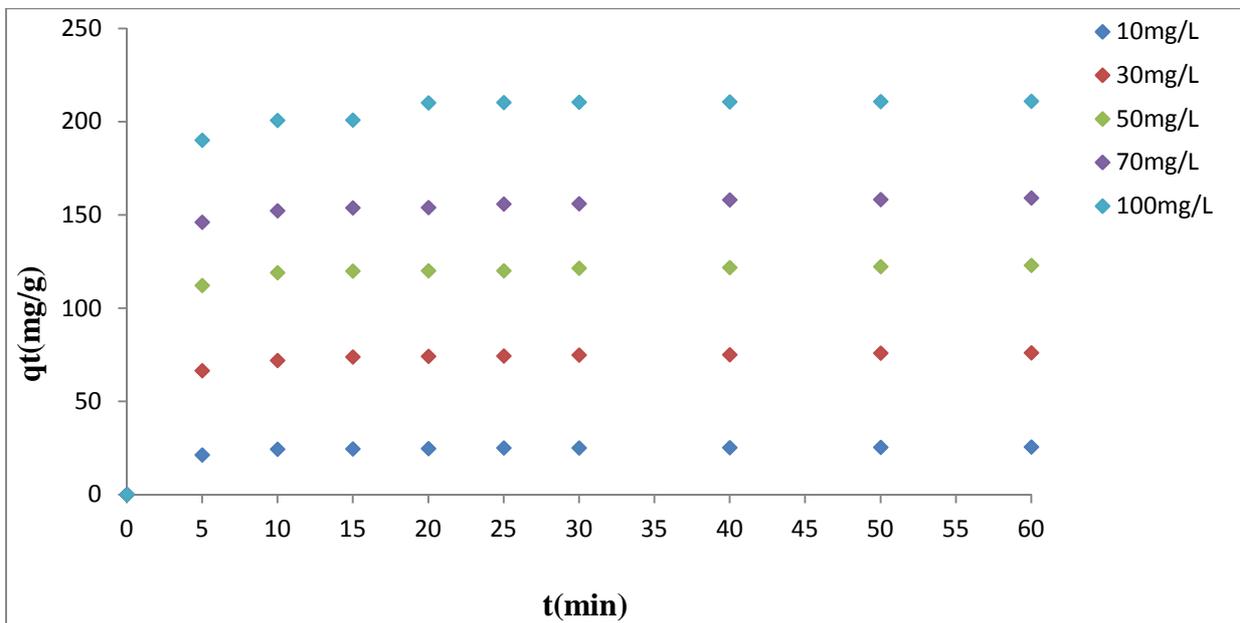


Fig.III.10: Évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes concentration de Pb^{2+} « charbon actif commercial-chitosane ».

Conditions : pH = 6, w = 400 tr/min, T = 25°C, [ch]= 0.1g/250mL et TA=50%.

III.5. Influence de la concentration initiale de l'adsorbat

Selon la procédure expérimentale décrite précédemment, des solutions aqueuses de Pb^{2+} balayant le domaine de concentration de 10 à 100 mg/L ont été préparées.

Les résultats présentés dans le tableau III.3, ainsi que les figures (III.9 et III.10) précédentes, indiquent que l'augmentation de la concentration initiale du soluté, conduit à l'augmentation de la quantité de Pb^{2+} adsorbée quel que soit le type de composite utilisé.

L'augmentation de la quantité adsorbée avec C_0 peut s'expliquer par la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du matériau. Le transfert du soluté se fait d'autant mieux que la concentration des solutions est élevée.

Tableau III.3 : Quantité de Pb^{2+} adsorbée à l'équilibre par le charbon commercial -agar agar et par le charbon commercial -chitosane.

| Température (°C) | C_0 (mg/L) | q_e : charbon commercial-agar agar (mg/g) | q_e : charbon commercial-chitosane (mg/g) |
|------------------|--------------|---|---|
| 25 | 10 | 23 | 24.5 |
| | 30 | 73.1 | 74.3 |
| | 50 | 110 | 123 |
| | 70 | 161 | 159 |
| | 100 | 242 | 210.9 |

III.6. Effet de la suspension sur les ions Pb^{2+} adsorbée

L'étude de l'effet de la suspension est réalisée dans le domaine allant de 0,1 à 0,3 grammes du matériau par 0,250 litre de solution.

L'effet de la quantité de composite utilisée sur l'adsorption des ions Pb^{2+} est identique (Fig. III.11 et Fig. III.12). Les résultats obtenus avec une solution de Pb^{2+} à 50 mg/L et à 25°C révèlent que l'augmentation de la masse du matériau engendre une diminution de la quantité adsorbée à l'équilibre. En effet, l'augmentation de la concentration de la suspension de 0,1 g/250 mL à 0,3 g/250 mL fait passer la quantité adsorbée de 110 mg/g à 41,5 mg/g.

Ce résultat peut être attribué à une agglomération des particules des composites réduisant ainsi la surface d'adsorption.

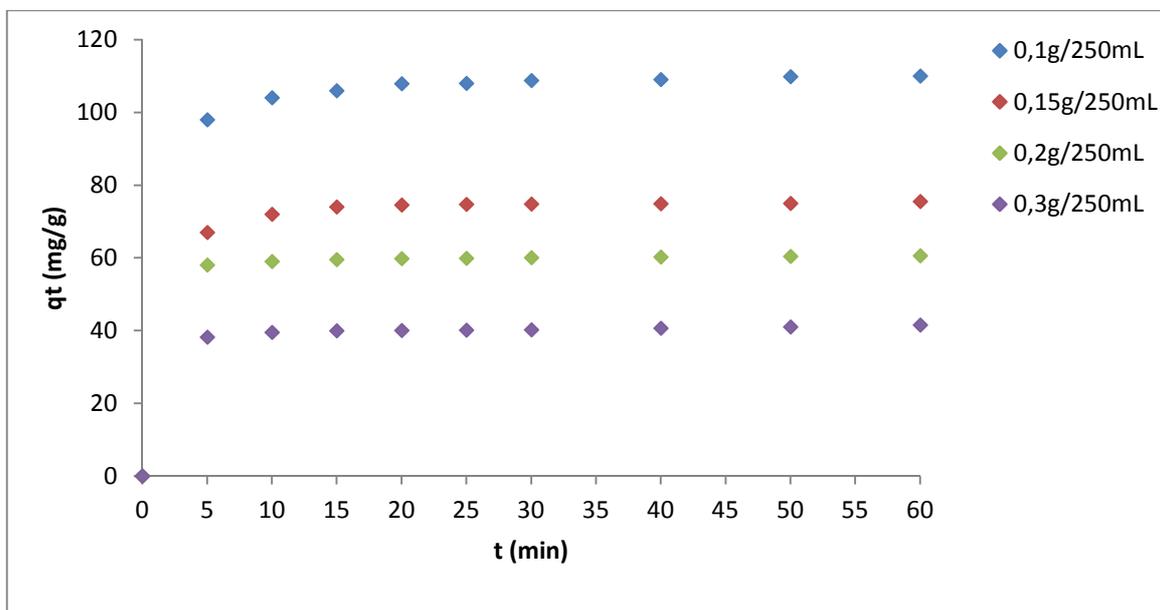


Fig.III.11: Évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes concentrations en suspension « charbon actif commercial-agar agar ».

Conditions : pH = 6, w = 400 tr/min, T = 25°C, $[Pb^{2+}] = 50\text{mg/L}$ et TA=50%.

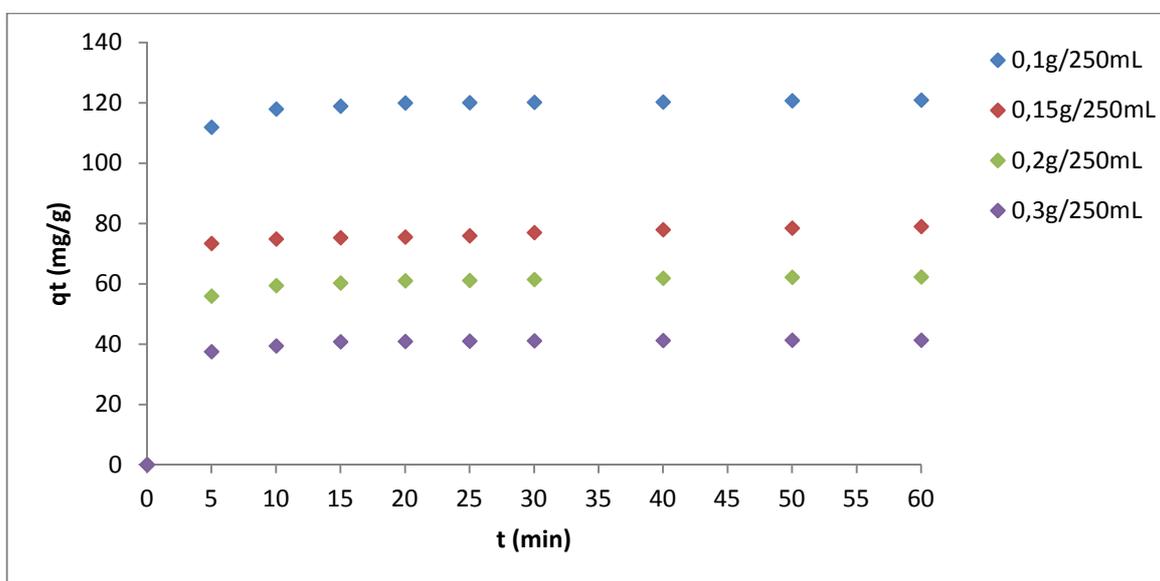


Fig.III.12: Évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes concentrations en suspension « charbon actif commercial-chitosane ».

Conditions : pH = 6, w = 400 tr/min, T = 25°C, $[Pb^{2+}] = 50\text{mg/L}$ et TA=50%.

III.7. Effet du pH de la solution sur la quantité des ions Pb^{2+} adsorbée

L'adsorption des ions Pb^{2+} sur les différents composites a été étudiée en fonction du pH de la solution. Les expériences ont été réalisées pour une concentration initiale en Pb^{2+} de 50 mg/L, une suspension de 0,1g/250mL et une température de 25°C. Les résultats des expériences sont présentés sur les (Fig.III.13 à Fig.III.14). Les résultats obtenus montrent une augmentation de la quantité des ions Pb^{2+} adsorbée lorsque le pH augmente entre 2 et 6 pour le système charbon actif commercial-agar agar et entre 2 et 8 pour le deuxième système (une faible variation du pH au-delà de 6). Cependant, pour des pH supérieur à 6, les courbes obtenues diminuent (Fig.III.13). Donc le pH optimal qui est égal à 6 correspond à une élimination maximale de Pb^{2+} .

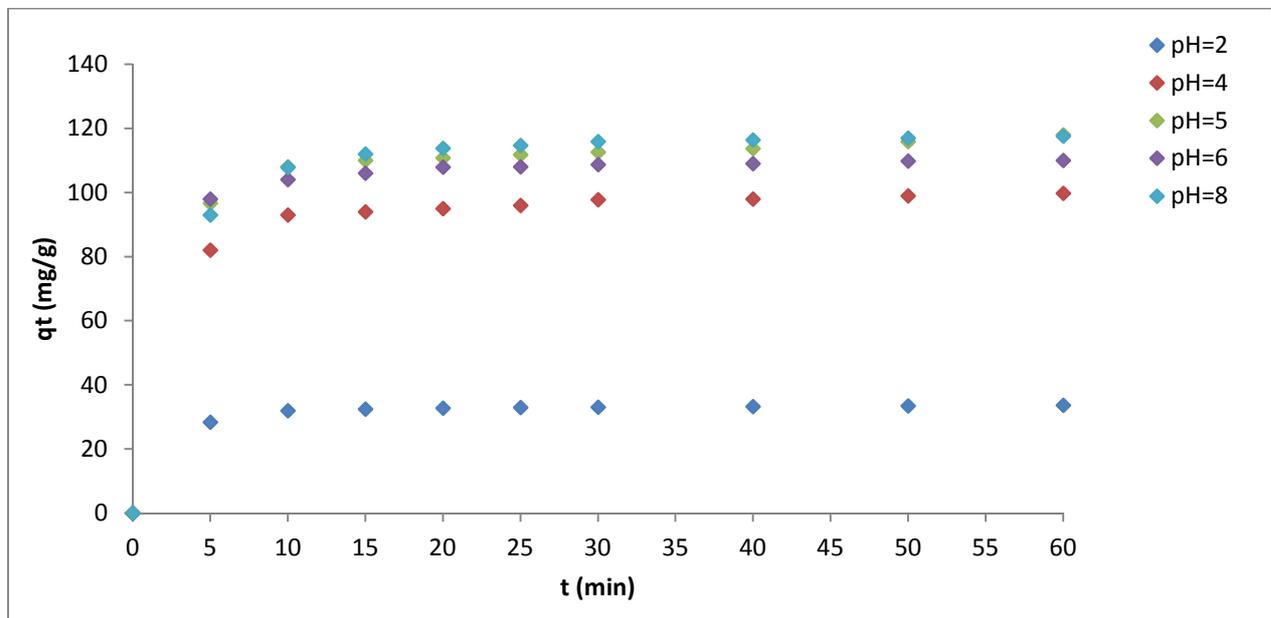


Fig.III.13: Évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différents pH de la solution « charbon actif commercial-agar agar ».

Conditions : [susp]=0.1g/250mL, $w = 400$ tr/min, $T = 25^\circ\text{C}$, $[Pb^{2+}] = 50\text{mg/L}$ et $TA = 50\%$.

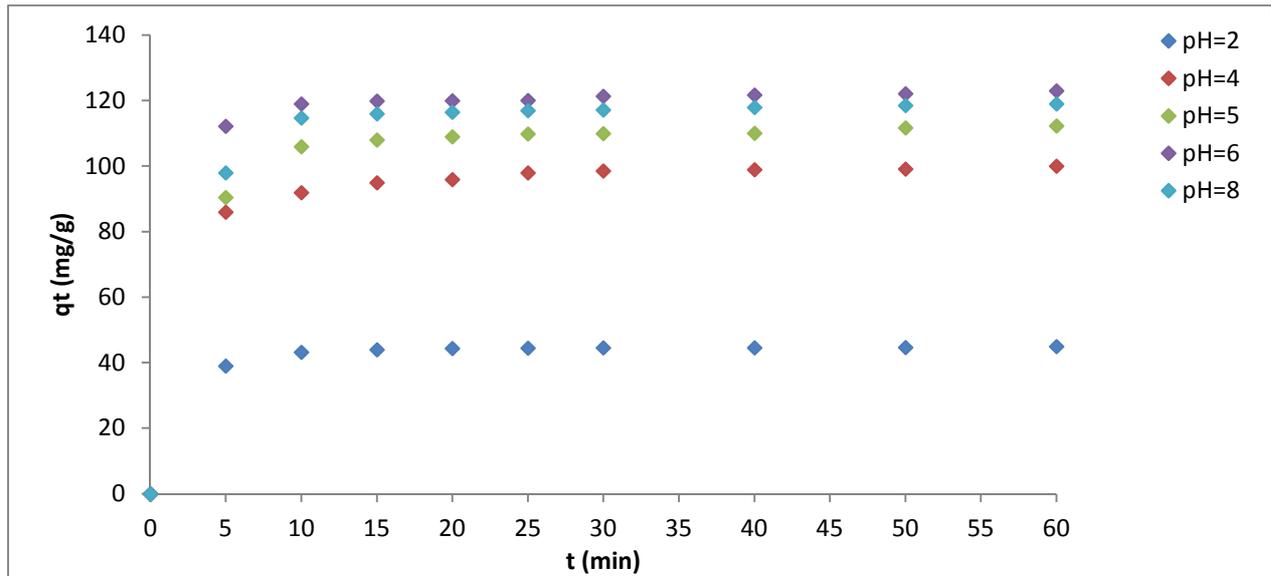


Fig.III.14: Évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différents pH de la solution « charbon actif commercial-chitosane ».

Conditions : [susp]=0.1g/250mL, w = 400 tr/min, T = 25°C, [pb²⁺]=50mg/L et TA=50%.

III.8. Mécanismes d'adsorption des biomatériaux testés sur les ions pb²⁺

Les mécanismes d'adsorption font appel à un certain nombre d'interactions ou de phénomènes physico-chimiques pour expliquer ce qu'il se passe à l'interface entre l'adsorbant, ions métallique et la solution aqueuse. En général, les interactions entre un solide et un polluant font appel principalement à des mécanismes réactionnels. Il existe deux grands types de mécanismes d'adsorption : le premier type est l'adsorption physique où l'interaction du polluant avec la surface du solide peut se faire simplement grâce aux forces d'attractions physiques. Le second type est la chimisorption qui met en jeu la formation de la liaison chimique.

Dans ce travail lors de nos essais expérimentaux, le suivi du pH de la solution a permis de mettre en évidence sa diminution. En effet, le charbon actif préparé, le composite charbon actif commercial-agar agar et charbon actif commercial-chitosane qui possèdent des groupements ionisables (fonctions l'hydroxyle et aminées) peuvent donner facilement des réactions protonation/déprotonation en solution aqueuse. Les interactions électrostatiques entre les fonctions aminées protonnées ou les fonctions hydroxyles et les charges des molécules des matériaux qui sont dissociées en solution peuvent changer les propriétés acido-basiques du système. Nous pensons que la fixation des ions Pb²⁺ sur les matériaux se fait

principalement par échange cationique selon les mécanismes proposés ci-dessous (Fig.III.16 et III.17).

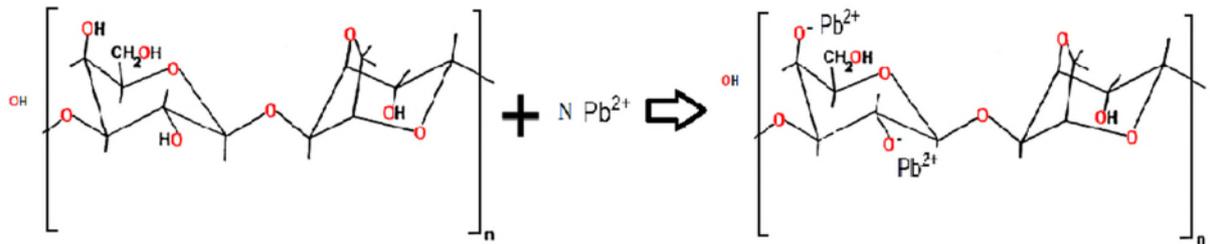


Fig.III.15: Mécanisme de fixation du plomb sur agar-agar.

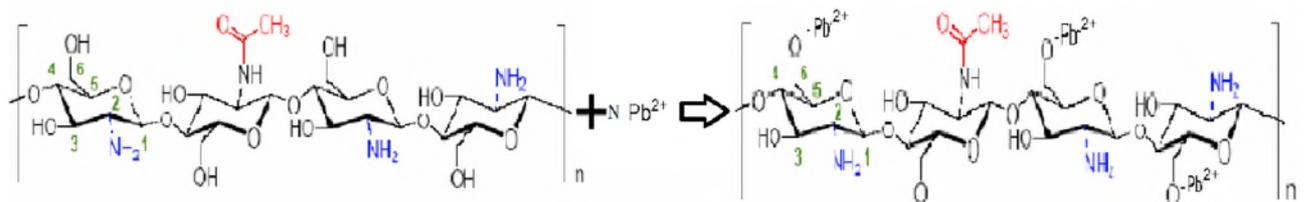


Fig.III.16: Mécanisme de fixation du plomb sur chitosane.

III.9. Isothermes d'adsorption

Les Isothermes d'adsorption relatives à l'adsorption des ions Pb^{2+} par le charbon actif commercial, le charbon actif commercial encapsulé par agar agar et le charbon actif encapsulé par le chitosane (Fig III.17 à III.19) sont de type L, selon la classification de Giles et al. [77]. Cela suggère que le soluté s'adsorbe à plat sur l'adsorbant et qu'il existe une faible compétitivité entre les molécules du soluté et du solvant pour occuper les sites actifs.

En comparant les isothermes d'adsorption obtenues sur ces trois matériaux, on remarque que la quantité des ions Pb^{2+} adsorbée à l'équilibre sur les composites augmente continuellement avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution alors que pour le charbon actif commercial, on observe l'apparition d'un palier à des concentrations intermédiaires. La quantité maximale de Pb^{2+} adsorbée par les composites est environ 11 fois

plus grande que celle obtenue avec le charbon actif commercial. Nous pensons que cette différence de comportement de ces matériaux est due à la différence entre leurs caractéristiques physico-chimiques telles que la concentration en groupements fonctionnels de surface.

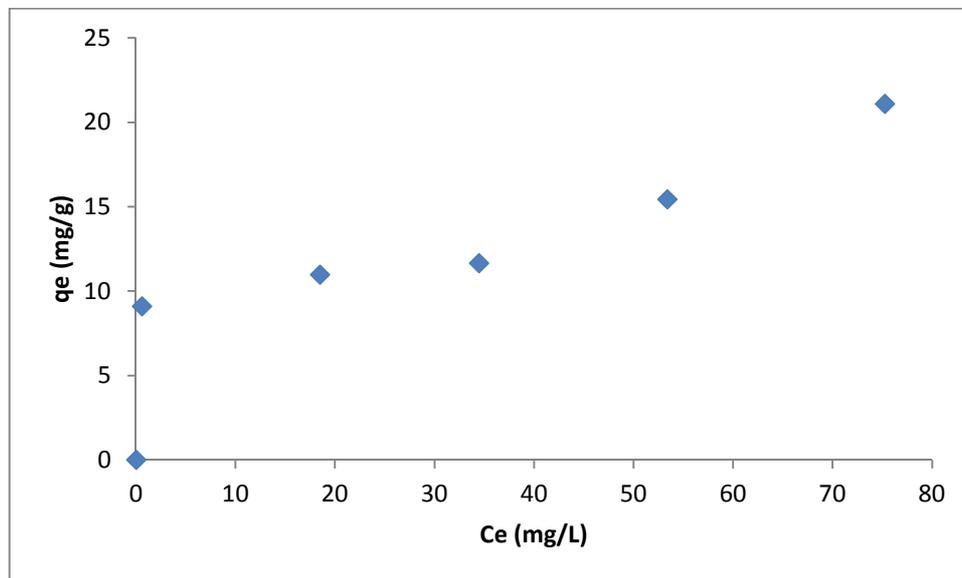


Fig.III.17: isotherme d'adsorption « charbon actif commercial».

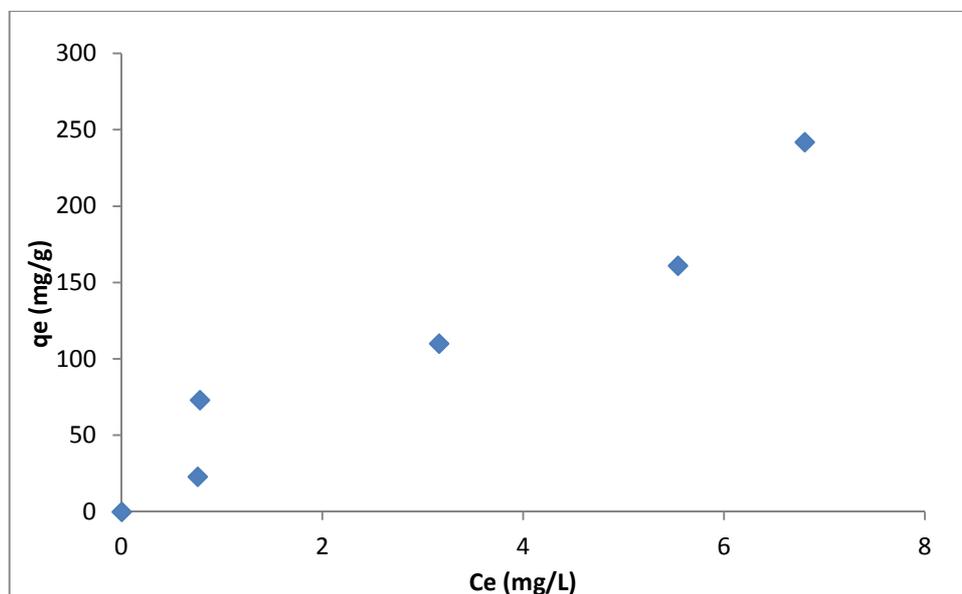


Fig.III.18: isotherme d'adsorption « charbon commercial-agar-agar».

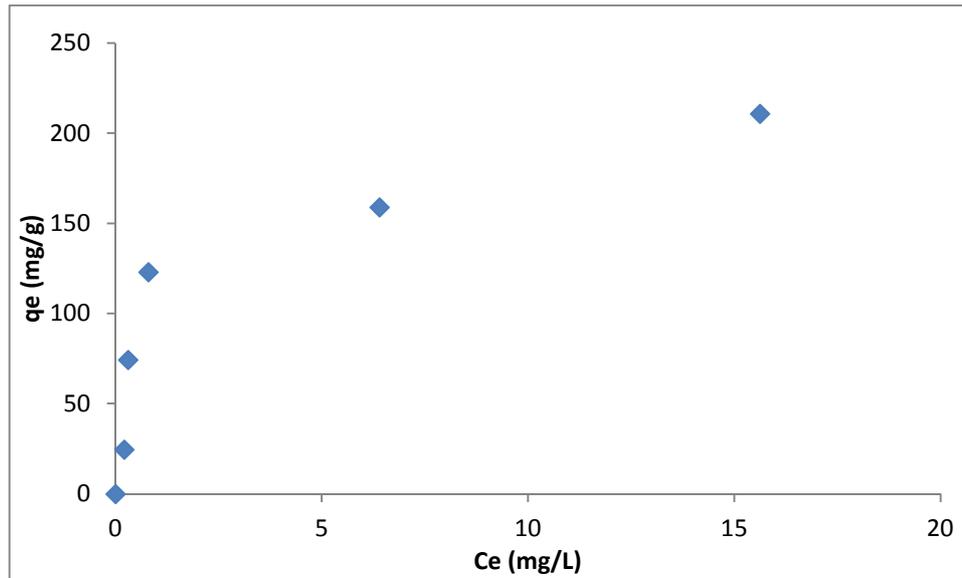


Fig.III.19: isotherme d'adsorption « charbon commercial-chitosane ».

Concernant le charbon actif préparé, l'isotherme d'adsorption de celui-ci est représentée sur la figure III.20. Elle est de type S₃ selon la classification de Giles et al... D'après ces auteurs, les isothermes classées dans le sous-groupe 1 et plus sont caractérisées par un plateau ou par le point B qui est le point d'inflexion marquant l'accomplissement de la monocouche. Dans certains cas, ce point peut indiquer un changement dans le mode de position des molécules de l'adsorbat sur le substrat solide. L'augmentation de la quantité adsorbée est expliquée par le développement d'une multi couche. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît.

L'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif. A cause de l'attraction latérale, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, l'adsorption de ces molécules se fait verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

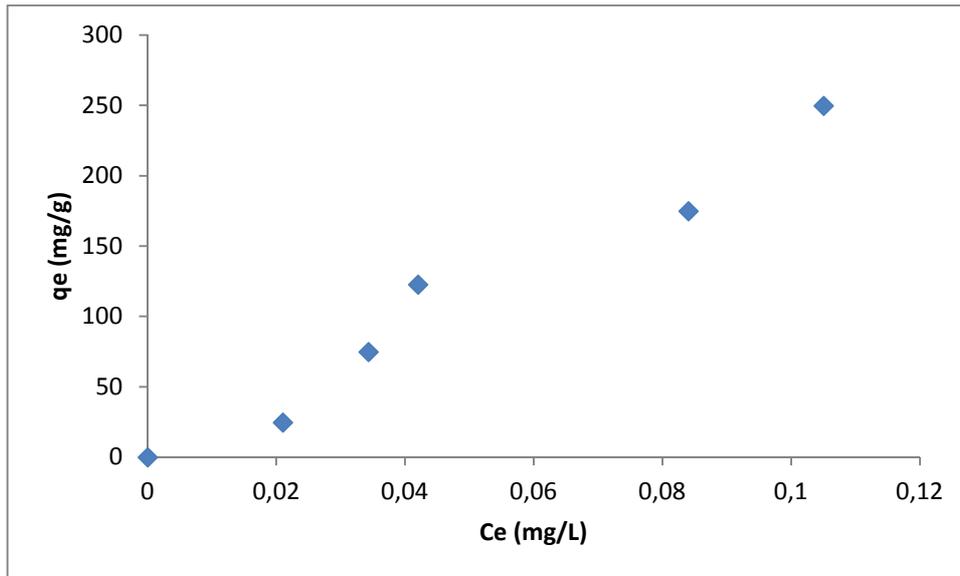


Fig.III.20: isotherme d'adsorption « charbon actif préparé».

III.10. Modélisation des isothermes

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour décrire l'interaction entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant. A cet effet, nous avons fait appel à différents modèles décrits dans la littérature (tableau III.4).

Tableau III.4: Equations des deux modèles testés.

| Modèles | Equations |
|------------|---|
| Langmuir | $q_e = q_m \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$ |
| Freundlich | $q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$ |

Afin de déterminer les constantes de ces modèles, nous avons procédé par la méthode non linéaire en utilisant la fonction Solveur du Microsoft Excel. Cette technique est une

méthode mathématiquement rigoureuse qui utilise l'équation du modèle sous sa forme d'origine (non linéaire).

Les constantes de ces modèles ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) ont été déterminés en minimisant la somme des erreurs absolues en utilisant le solveur (Microsoft Excel) comme logiciel (tableau III.5).

Tableau III.5: Constantes des différents modèles.

| Modèles | Langmuir | | | Freundlich | | |
|----------------------|----------|--------|-------|------------|-------|-------|
| | K_L | q_m | R^2 | K_F | $1/n$ | R^2 |
| CAC | 2.40 | 15.56 | 0,339 | 1.04 | 0,696 | 0.767 |
| CAC-AgarAgar | 0,327 | 250.00 | 0.694 | 34.86 | 0,998 | 0.920 |
| CAC-Chitosane | 1.638 | 219.14 | 0,887 | 101.39 | 0.259 | 0.898 |

Afin de déterminer le modèle qui décrit le mieux le phénomène d'adsorption étudié, nous avons représenté les isothermes théoriques en utilisant les équations des deux modèles dans lesquels les constantes ont été fixées à celles présentées dans le tableau III.5. Les isothermes théoriques ont été comparées aux isothermes obtenues expérimentalement (Fig. III.21 à III.23). Il apparaît d'après ces figures que c'est le modèle de Langmuir qui décrit le mieux le processus d'adsorption étudié pour des faibles concentrations initiales en Pb^{2+} . Cependant, pour des concentrations intermédiaires c'est le modèle de Freundlich qui décrit le mieux le processus d'adsorption.

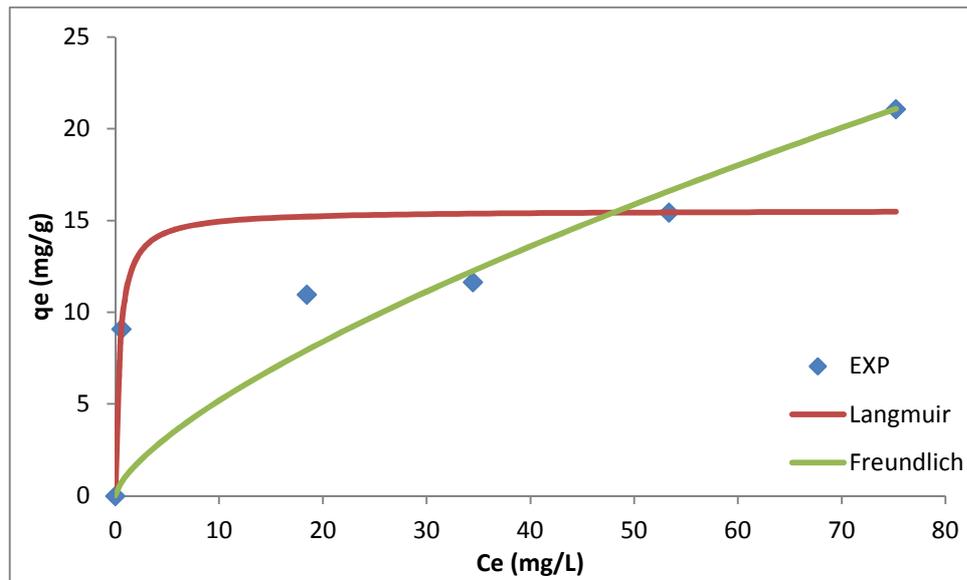


Fig.III.21: La comparaison des différentes isothermes théoriques à l'isotherme expérimentale « charbon commercial ».

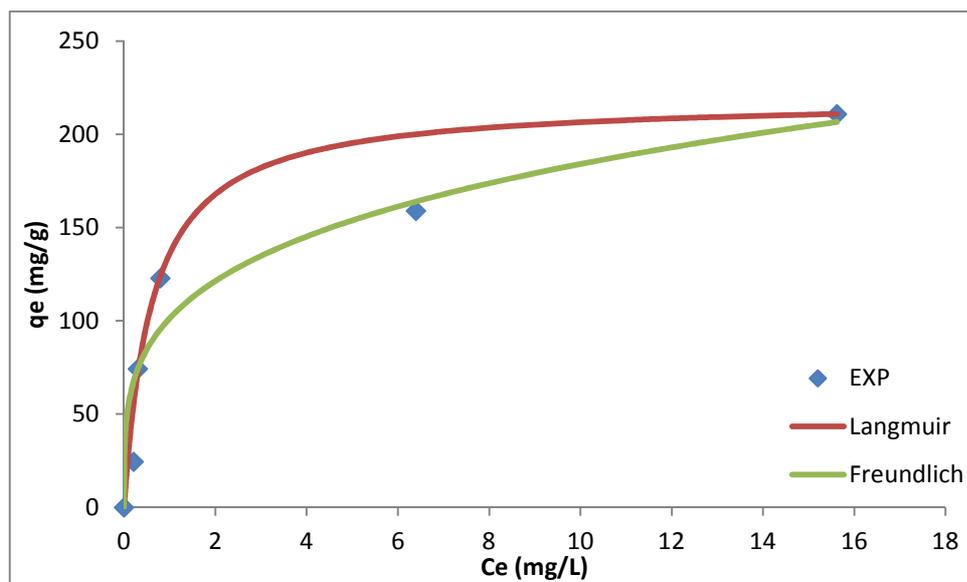


Fig.III.22: La comparaison des différentes isothermes théoriques à l'isotherme expérimentale « charbon commercial + chitosane ».

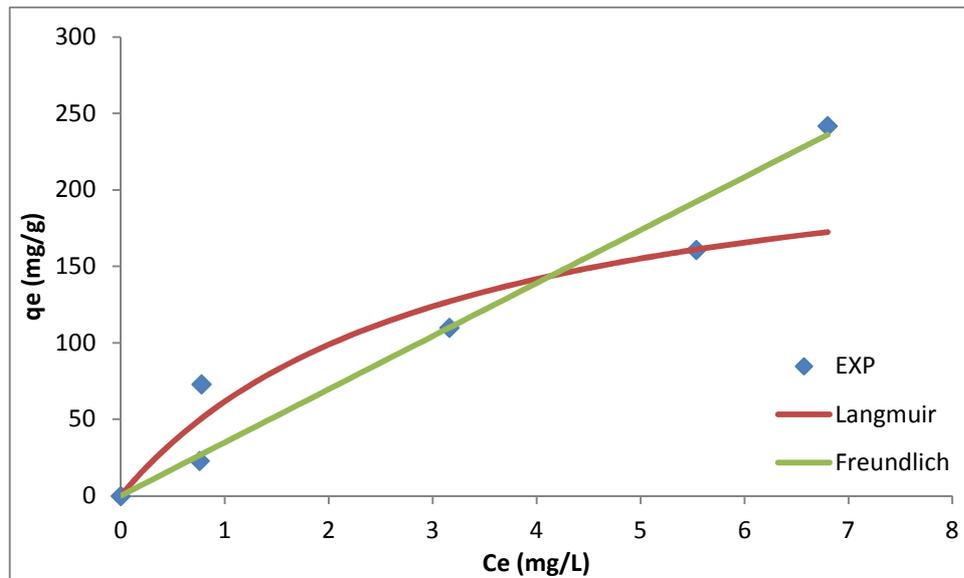


Fig.III.23:La comparaison des différentes isothermes théoriques à l'isotherme expérimentale « charbon commercial + agar-agar».

III.11. Etude de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption des ions Pb^{2+} sur les différents matériaux a été étudiée à différentes concentrations en Pb^{2+} afin de déterminer l'étape limitante, et de déterminer le temps au bout duquel la concentration n'évolue plus. Pour ce faire, nous avons testé les trois modèles décrits dans la partie théorique pour différentes concentrations initiales en Pb^{2+} à une température de $25^{\circ}C$.

III.11.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Pour examiner le mécanisme d'adsorption, nous avons déterminé les constantes de vitesse K_1 , la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) des droites obtenues en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Constantes de vitesses calculées à partir du modèle de pseudo-premier ordre.

| <i>Mat</i> | C_0 (mg/L) | K_1 (min ⁻¹) | q_e (exp) (mg/g) | q_e (cal) (mg/g) | R^2 |
|-------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------|
| CAP | 10 | 0.028 | 24.8 | 1.408 | 0.777 |
| | 30 | 0.046 | 74.947 | 1.203 | 0,940 |
| | 50 | 0.084 | 122.65 | 23,21 | 0,989 |
| | 70 | 0.046 | 174.894 | 1.019 | 0,842 |
| | 100 | 0.026 | 249.737 | 0.914 | 0.827 |
| CAC | 10 | 0,045 | 9,10 | 8,27 | 0,973 |
| | 30 | 0,036 | 10,97 | 7,68 | 0,963 |
| | 50 | 0,004 | 11,65 | 5,33 | 0,792 |
| | 70 | 0,049 | 15,44 | 10,00 | 0,962 |
| | 100 | 0,046 | 21,09 | 14,45 | 0,963 |
| CAC-Agar agar | 10 | 0,076 | 23 | 5,222 | 0,768 |
| | 30 | 0,113 | 73,1 | 19,163 | 0,901 |
| | 50 | 0,1 | 110 | 28,078 | 0,867 |
| | 70 | 0,085 | 161 | 33,348 | 0,779 |
| | 100 | 0,092 | 242 | 61,867 | 0,821 |
| CAC- Chitosane | 10 | 0,04 | 24,5 | 10,226 | 0,734 |
| | 30 | 0,04 | 74,3 | 23,057 | 0,620 |
| | 50 | 0,0076 | 123 | 20,676 | 0,709 |
| | 70 | 0,084 | 159 | 32,524 | 0,793 |

| | | | | | |
|--|-----|-------|-------|--------|-------|
| | 100 | 0,142 | 210,9 | 52,667 | 0,879 |
|--|-----|-------|-------|--------|-------|

D'après les résultats obtenus des Tableau (III.6), on constate que les coefficients de corrélation des droites de lissage des point expérimentaux sont en générale très faibles et un écart important entre q_e^{exp} et q_e^{th} calculé à partir de l'ordonnée à l'origine de des droites. Ces résultats permettent de conclure que la cinétique d'adsorption des ion pb^{2+} n'est pas du premier ordre.

III.11.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Nous avons également testé le modèle cinétique de pseudo-second ordre sous sa forme linéarisée c'est-à-dire en portant t/q_t en fonction de t . Ces figures ont permis de calculer les constantes de vitesse K_2 , la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) des droites obtenus (Tableau III.7)

Les forts coefficients de corrélation ($R^2 \geq 0,997$) des droites tracées en portant t/q_t en fonction de t et le faible écart entre q_e^{exp} et q_e^{th} (Tableau III.7) nous permettent de conclure que la cinétique est du second-ordre.

Tableau III.7 : Constantes de vitesses calculées à partir du modèle de pseudo-second ordre.

| <i>Mat</i> | C_0 (mg/L) | K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) | q_e (exp) (mg/g) | q_e (cal) (mg/g) | R^2 |
|------------|-----------------|---|-----------------------|-----------------------|-------|
| CAP | 10 | 0,4 | 24.8 | 25 | 1 |
| | 30 | 0,536 | 74.947 | 75.187 | 1 |
| | 50 | 0,008 | 122.65 | 125 | 0.99 |
| | 70 | 0,5 | 174.894 | 200 | 1 |
| | 100 | 0,533 | 249.737 | 250 | 1 |
| | 10 | 0,0077 | 9,10 | 10,101 | 0,996 |
| | 30 | 0,008 | 10,97 | 11,904 | 0,995 |

| | | | | | |
|--------------------|-----|--------|-------|--------|-------|
| CAC | 50 | 0,0203 | 11,65 | 12,048 | 0,999 |
| | 70 | 0,0094 | 15,44 | 16,393 | 0,999 |
| | 100 | 0,0058 | 21,09 | 22,727 | 0,998 |
| CAC+Agar | 10 | 0,0513 | 23 | 23,255 | 0,999 |
| | 30 | 0,0211 | 73,1 | 76,923 | 1 |
| | 50 | 0,0135 | 110 | 111,11 | 1 |
| | 70 | 0,009 | 161 | 166,66 | 1 |
| | 100 | 0,0053 | 242 | 250 | 0,999 |
| CAC + Chitosane | 10 | 0,015 | 24,5 | 25,64 | 0,998 |
| | 30 | 0,0073 | 74,3 | 76,923 | 0,998 |
| | 50 | 0,016 | 123 | 125 | 1 |
| | 70 | 0,009 | 159 | 166,66 | 0,999 |
| | 100 | 0,008 | 210,9 | 250 | 0,999 |

III.11.3. Modèle de diffusion interne ou intraparticulaire

Modèle dans lequel la quantité adsorbée est reliée au temps a été proposé par Weber et Morris. Il s'exprime comme suit

$$q_t = K_{IP} t^{0.5} + C$$

Avec :

K_{IP} : constante de diffusion intraparticulaire ;

C : constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

Si la représentation de la quantité adsorbée q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne une droite passant par l'origine, la diffusion intraparticulaire est l'unique étape limitante du processus d'adsorption.

Dans le cas contraire, la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante et d'autres mécanismes influents sur la cinétique d'adsorption. C'est le cas des systèmes étudiés.

Les Figures III.24 à III.27 Représentent les cinétiques d'adsorption de Pb^{2+} sur les différents matériaux testés selon ce modèle, pour les différentes concentrations initiales à 25 °C.

La figure III.24 obtenue avec le charbon actif préparé à partir des grignons d'olives, présente un segment de droite. Ce dernier est relatif à la diffusion du soluté dans les micropores du matériau. Les pentes de ces droites donnent les constantes de vitesse K_d . En ce qui concerne les systèmes charbon commercial-chitosane et charbon commercial-agar agar, On constate que la variation de la quantité de Pb^{2+} adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ présente un segment de droite lorsque les concentrations initiales en Pb^{2+} sont inférieures ou égales à 50 mg/L. Pour des concentrations supérieures à 50 mg/L, Les figures (III.26 à III.27) présentent deux segments de droite dont le premier segment est relatif à la diffusion du soluté dans les mésopores tandis que le second correspond à la diffusion dans les micropores. Les pentes de ces droites donnent les constantes de vitesse, k_{d1} et k_{d2} reliées aux deux étapes. On constate que les constantes de vitesse enregistrées pour l'étape relative à la diffusion dans les mésopores sont plus importantes comparées à celles relatives à la diffusion dans les micropores. Par conséquent, la cinétique est limitée par le transfert de matière par diffusion dans les micropores.

Avec le charbon actif commercial, les courbes obtenues (Fig.III.25) présentent deux segments de droite.

La déviation des droites obtenues par rapport à l'origine, pour les différents systèmes d'adsorption représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film entourant les particules de l'adsorbant testé. Plus C est grand, plus important sera l'effet du transfert de masse dans le film sur la cinétique du processus.

Les valeurs des constantes de vitesse pour les différents systèmes d'adsorption étudiés sont rassemblées dans les tableaux III.8.

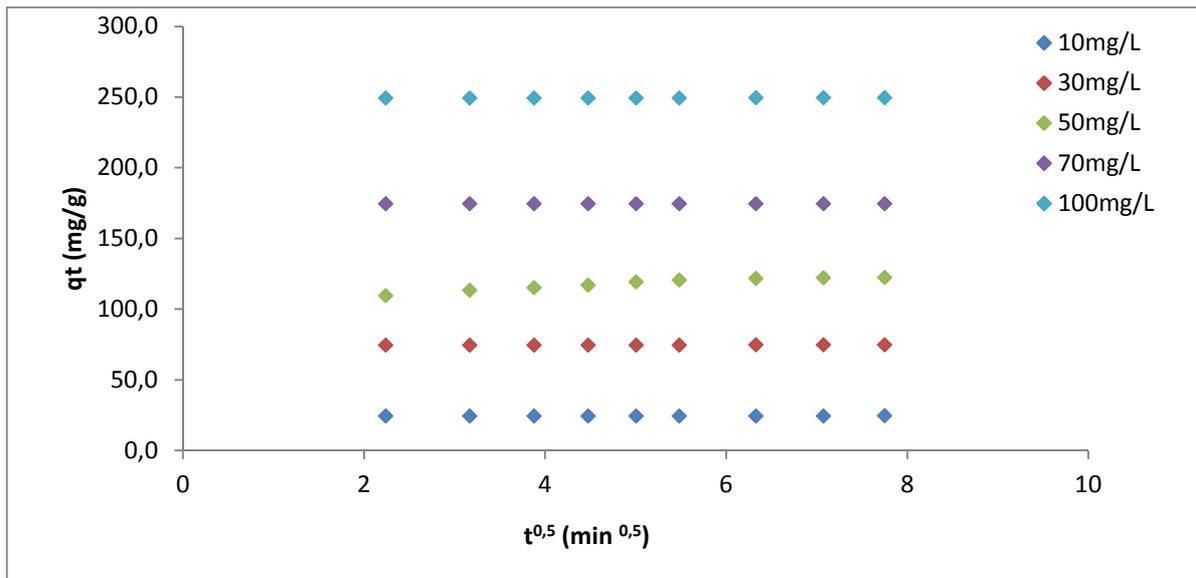


Fig.III.24:Représentation de la quantité dePb²⁺ adsorbée en fonction de t^{1/2} « charbon préparé ».

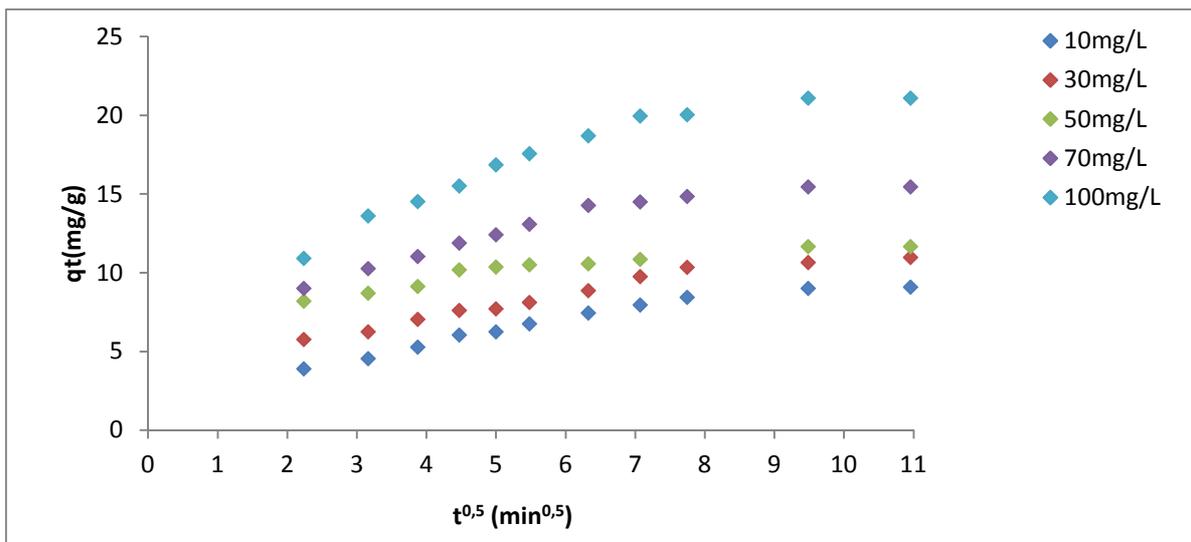


Fig.III.25:Représentation de la quantité dePb²⁺ adsorbée en fonction de t^{1/2} « charbon commercial ».

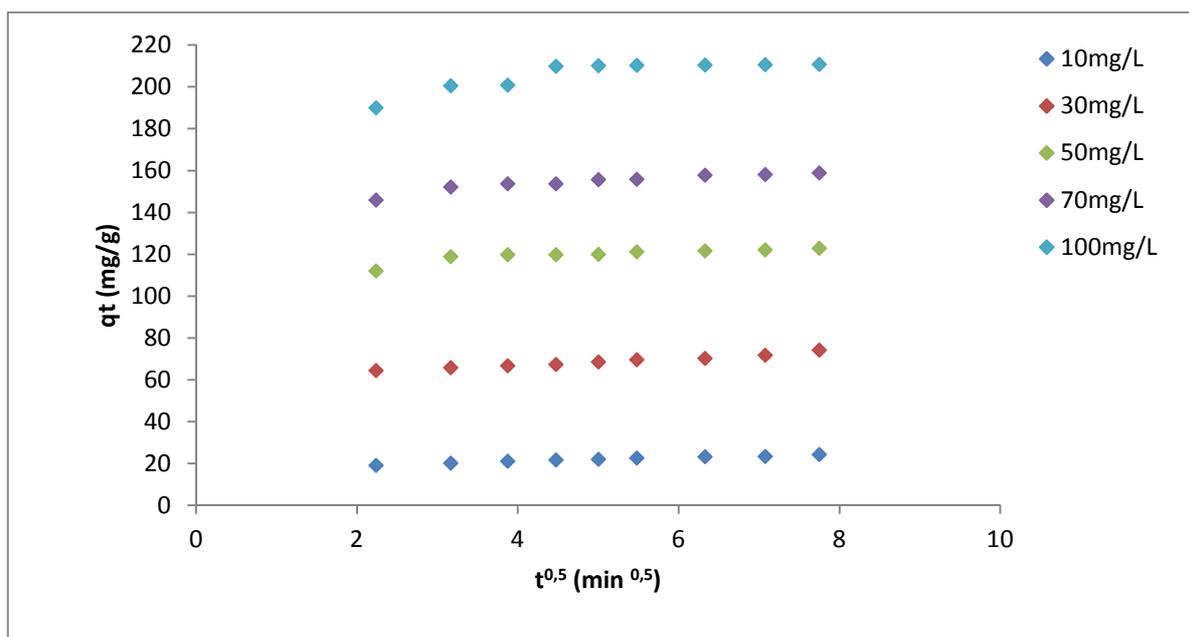


Fig.III.26:Représentation de la quantité de Pb^{2+} adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ « charbon commercial-chitosane ».

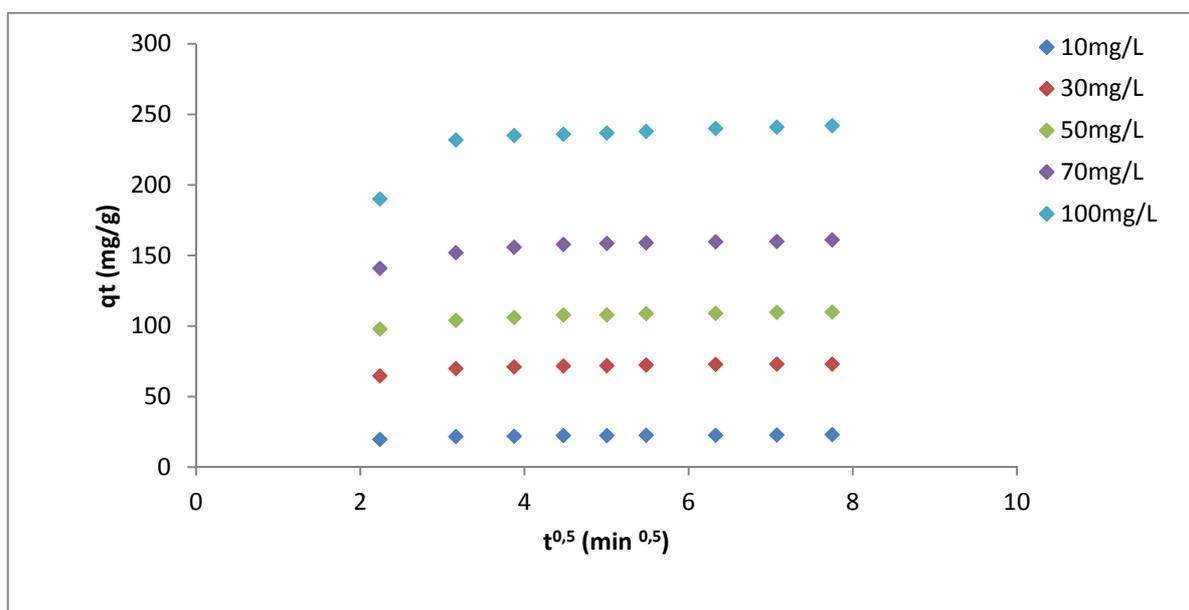


Fig.III.27:Représentation de la quantité de Pb^{2+} adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ « charbon commercial-agar agar ».

Tableau III.8 : constantes calculées en utilisant le modèle de diffusion intra particulaire de weber et Morris.

| Matériaux | C_0 (mg/L) | $Kip1$ (min ⁻¹) | C | $Kip2$ |
|-----------|-----------------|--------------------------------|-------|--------|
| CAP | 10 | 0,043 | 24,44 | / |
| | 30 | 0,027 | 74,73 | / |
| | 50 | 2,346 | 106,3 | / |
| | 70 | 0,372 | 172,5 | / |
| | 100 | 2,017 | 257,6 | / |
| CAC | 10 | 0,84 | 2,968 | 0,209 |
| | 30 | 0,834 | 4,556 | 0,193 |
| | 50 | 0,582 | 7,891 | 0,22 |
| | 70 | 1,101 | 8,304 | 0,188 |
| | 100 | 1,66 | 10,25 | 0,34 |
| CAC+Agar | 10 | 0,456 | 19,89 | / |
| | 30 | 1,206 | 65,12 | / |
| | 50 | 1,844 | 97,52 | / |
| | 70 | 7,614 | 141,6 | 0,845 |
| | 100 | 20,09 | 199,8 | 0,1873 |
| CAC + | 10 | 0,895 | 189,0 | / |
| | 30 | 1,680 | 144,4 | / |

| | | | | |
|-----------|-----|-------|-------|-------|
| Chitosane | 50 | 1,493 | 112,4 | / |
| | 70 | 3,552 | 60,38 | 1,464 |
| | 100 | 8,074 | 17,61 | 0,254 |

Conclusion

Le choix du sujet traité dans ce mémoire de master réalisé au laboratoire de Génie de l'environnement du département de Génie des procédés n'est pas fortuit puisqu'il a été dicté par l'urgence des questions soulevées par la problématique de la protection de l'environnement. En effet, notre environnement est de plus en plus menacé par les énormes quantités de déchets solides et d'effluents contaminés par les polluants organiques et/ou minéraux non biodégradables rejetés chaque jour. La valorisation d'une partie de ces déchets pourrait contribuer à réduire les effets de la pollution d'une part, et d'autre part, à préserver les ressources naturelles pour les générations futures.

Nous rappelons que l'objectif de ce mémoire consiste à valoriser les grignons d'olives (déchet solide) en adsorbant pouvant être une alternative aux charbons actifs commerciaux dans les traitements des eaux chargées en métaux lourds.

La transformation des grignons d'olives en charbon activé avec $ZnCl_2$ a permis de montrer qu'un choix judicieux du taux d'activation permet d'obtenir un charbon actif ayant une bonne affinité vis-à-vis les métaux lourds.

Les capacités d'adsorption des différents charbons préparés sont largement supérieures à celle du charbon actif commercial. Ce dernier a été utilisé en guise de référence pour l'ensemble des résultats obtenus avec les charbons préparés. Le choix de ce charbon actif est motivé par sa grande disponibilité et son utilisation à l'échelle industrielle pour ses bonnes propriétés physico-chimiques dans le cas du traitement des eaux.

La quantité maximale de Pb^{2+} adsorbée par le charbon actif préparé (249 mg/g correspond à un rendement d'adsorption de 99 %) est environ 11 fois plus grande que celle obtenue avec le charbon actif commercial (22 mg/g). Compte tenu de la grande capacité d'adsorption du charbon préparé, celui-ci peut être utilisé sans une autre modification chimique. Cependant, afin d'une éventuelle amélioration de la capacité d'adsorption du charbon actif commercial, nous avons testé l'effet d'une encapsulation dans des billes d'agar agar et de chitosane.

L'encapsulation du charbon actif commercial réalisée avec agar agar et chitosane, a permis d'obtenir des adsorbants dont les capacités d'adsorption sont nettement supérieures à celle du charbon actif commercial utilisé comme référence.

Les essais réalisés dans un réacteur agité fermé ont permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption des ions Pb^{2+} en solution aqueuse. Nous avons limitée cette étude à l'influence du temps de contact adsorbant-adsorbat, de la concentration initiale en Pb^{2+} , la concentration de la suspension et le pH de la solution.

Nos expériences ont donc été réalisées en maintenant les paramètres suivants constants :

- La durée de contact adsorbant-adsorbant à 60 minutes;
- Le volume de la solution traité à 250 mL ;
- La vitesse d'agitation du mélange réactionnel à 400 tr/min.

Les résultats obtenus ont montrés que la quantité des ions Pb^{2+} adsorbée augmente avec l'augmentation du temps de contact adsorbant-adsorbat et cela quelle que soit la concentration initiale en Pb^{2+} . Concernant l'influence de la concentration initiale en Pb^{2+} (C_0) sur la quantité adsorbée, nous avons constaté que cette dernière augmente avec l'augmentation de C_0 . Cette augmentation de la quantité adsorbée lorsque C_0 augmente, peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en Pb^{2+} entre la solution et la surface de l'adsorbant.

Le pH de la solution est un facteur très important car d'une part, il affecte la charge de la surface de l'adsorbant et d'autre part, le degré d'ionisation des espèces polluantes. pH 6 est celui qui donne le meilleur rendement pour les systèmes étudiés.

L'étude de l'influence de la concentration de la suspension sur l'adsorption des ions Pb^{2+} a montré que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la concentration en matériau, donc l'optimum est obtenu pour une concentration de la suspension de 0,1g/250mL.

Pour la cinétique d'adsorption, les modèles de pseudo-premier ordre et le modèle second-ordre ainsi que le modèle intraparticulaire ont été testés. Le modèle second-ordre est celui qui décrit le mieux le phénomène d'adsorption.

Les mesures des concentrations à l'équilibre pour différentes concentration initiales en Pb^{2+} ont permis de tracer les isothermes d'adsorption. Ces dernières sont de type L pour le charbon actif commercial, le charbon actif commercial-agar agar et le charbon actif commercial-chitosane. Concernant le charbon actif préparé, l'isotherme d'adsorption de celui-ci est de type S_3 selon la classification de Giles et al. L'application des modèles de Langmuir et Freundlich a révélé que le modèle de Langmuir est celui qui décrit de manière très

satisfaisante l'adsorption des ions Pb^{2+} par le charbon actif commercial et par les composites de charbons préparés pour des faibles concentrations initiales en Pb^{2+} . Cependant, pour des concentrations intermédiaires c'est le modèle de Freundlich qui décrit le mieux le processus d'adsorption.

En guise de perspectives, il nous parait intéressant de poursuivre cette étude en faisant varier d'autres paramètres susceptibles d'influer sur le processus d'adsorption telle que la granulométrie, de tester d'autres métaux lourds et d'utiliser un réacteur tubulaire à lit fixe fonctionnant en circuit ouvert.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: A. Demirbas, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal Of Hazardous Materials* 157 (2008) 220–229.
- [2]: P. Duverneuil, B. Fenouillet, C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents. Edition Lavoisier TEC & DOC, Paris, 1997.
- [3]: Direction de la surveillance et de la prévention des risques, Plomb et cadmium. Centre antipoison et l'institut national d'hygiène du Maroc, 2005.
- [4]: F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, A. Soualah, Adsorption of Lead (II) from Aqueous Solution by Using Leaves of Date Trees As an Adsorbent. *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011) 1804–1812.
- [5]: R. Garnier, Toxicité de plomb et ses dérivés. *E.M.C – toxicologie pathologie* 2 (2005) 67-88.
- [6]: Organisation mondial de la santé, Substances chimiques dangereuses : les principaux risques pour les enfants. UNICEF, 1997.
- [7]: Groupe de travail « Bâtiment –Santé », Utilisation du plomb en feuilles ou en plaques dans la construction. Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France, 2003.
- [8]: I. Yahiaoui, A. Belattaf, F. Aissani-Benissad, L. Yahia cherif, full factorial design applied to a biosorption of lead (II) ions from aqueous solution using brewer's yeast (*saccharomyces cerevisiae*). *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011) 3999–4005.
- [9]: R. Tinlot, le plomb. Office international de la vigne et de vin, 2002.
- [10]: T. Tokimoto, N. Kawasaki, T. Nakamura, J. Akutagawa, S. Tanada, Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetal biomass. *Journal of Colloid and Interface science* 281 (2005) 56-61.
- [11]: V. danel, intoxication par le plomb, physiopathologie, épidémiologie, diagnostic, 1997.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [12]: K. Moustaid, B. Nasser, I. Baudrimont, Evaluation comparés de la toxicité de moules (*Mytilus galloprovincialis*) de deux sites du littoral atlantique marocain sur des souris. *C. R. Biologie* 328 (2005) 281-289.
- [13]: F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 407e418
- [14]: S. O. Lesmana, N. Febriana, F. E. Soetaredjo, J. Sunarso, S. Ismadji, Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochemical Engineering Journal* 44 (2009) 19-41.
- [15]: H. Le pape, Etude des propriétés germicides de fibres de carbone active Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion. Thèse doctorat, Université de Limoges 2003.
- [16]: V. Dauvalter, S. Rognerudb, Heavy metal pollution in sediments of the Pasvik River Drainage. *Chemosphere* 42 (200 1) 9-18.
- [17]: K. Zhang, W. H. Cheung, M. Valix, Role of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions. *Chemosphere* 60 (2005) 1129-1140.
- [18]: F. Berne, J. Cordonnier, *Traitement des eaux*. Édition technip, 1991.
- [19]: J. Bourgois, B. Debray, V. Laforest, *Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets*. *Technique de l'ingénieur G2070*, 2000.
- [20]: L. Rizet, P. E. Charppentier, *Métallurgie extractive, hydrométallurgie*. *Technique de l'ingénieur M2235*, 1991.
- [21]: V. J. Violleau, *Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant, application au lactosérum*. Thèse doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 1997.
- [22]: F. Meinck, *Les eaux résiduaires industrielles*. 2ème édition, Masson Paris, 1977.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [23]: P. Duverneuil, B. Fenouillet, C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents. Edition technique et documentation, 1997.
- [24]: D. S. Kim, Adsorption characteristics of Fe (III) and Fe (II)-NTA complex on granular activated carbon. *Journal of hazardous materials* 106 B (2004) 67-84.
- [25]: Z. Hu, L. Lei, Y. Liu, Y. Li, X. Zeng, X. Sun, Y. Ni, Chromium adsorption on high performance activated carbons from aqueous solutions. *Separation and purification technology* 31 (2003) 13-18.
- [26]: L. Marcos, Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés. Thèse doctorat, Ecole polytechnique de l'université de Nantes, 2001.
- [27]: I. Martinelli, Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire. Thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 1999.
- [28]: R.E. Treybal, Mass transfert operation, 3ème édition, Mc graw – Hill Book Company, 1984.
- [29]: A. B. Perez, V. Meseguer, J. F. Ortuno, M. Aguilar, J. Saez, M. Llorens, Removal of Cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials* B139 (2007) 122–131.
- [30]: Y. S. Ho, Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. *Polish Journal of Environmental Studies* 15 (2006) 81-86.
- [31]: Y. Önal, Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials* B137 (2006) 1719-1728.
- [32]: V. Fierro, V. Torné-Fernández, A. Celzard, Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

textural characterisation. *Microporous and Mesoporous Materials* 92 (2006) 243-250.

[33]: I. S. L. Navizet, Modélisation et analyse des propriétés mécaniques des protéines. Thèse doctorat, université de Paris 6 (Pierre et Marie Curie), 2004.

[34]: G. Fingueneisel, C. Vagner, T. Zimny, J. V. Weber, Comparison of the kinetics of methanol adsorption in static and continuous flow conditions on activated carbons with different burn-off degree. *Colloid and surface A: engineering. Aspects* 232 (2004) 175-181.

[35]: P. Podkoscielny, A. Dabrowski, O. V. Marijuk, Heterogeneity of active carbons in adsorption of phenol in aqueous solutions. *Applied surface science* 205 (2003) 297-303.

[36]: K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, Properties of activated carbon from waste newspapers prepared by chemical and physical activation. *Journal of colloid and interface science* 262 (2003) 194-199.

[37]: Z. Aksu, E. Kabasakal, Batch adsorption of 2,4-dichloro phenoxy-acetic (2,4-D) from aqueous solutions by granular activated carbon. *Separation and purification technology* 35 (2004) 223-240.

[38]: F. K. Sahban, L. Belkbir, A. Zoulalian, Détermination des paramètres cinétiques de la pyrolyse lente de l'eucalyptus marocain. *Thermochemicaacta* 289 (1996) 33-40.

[39]: M. M. Sabio, F. R. Reisono, Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and interfaces A: physicochemical Engineering Aspects* 241 (2004) 15-25.

[40]: F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, H. Ai't-Amar, Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 3031-3039.

[41]: E. F. Ibanez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de doctorat, université de Neuchâtel, 2002.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [42]: F. R. Reinsono, M. M. Sabio, Activated carbons from lignocellulosics materials by chemical and/or physical activated : an overview. *Carbon* 30 (1992) 1111-1118.
- [43]: G. Couderc, Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbonnes poreux et nonporeux. Thèse de doctorat, université de Neuchâtel, 2002.
- [44]: F. R. Reinsono, M. M. Sabio, M. T. Gonzalez, The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon* 33 (1995) 15-23.
- [45]: M. T. Gonzalez, F. R. Reinsono, CO₂ activation of olive stones carbonised under different experimental conditions. *Carbon* 35 (1997) 159-165.
- [46]: S. Ismadji, Y. Sudaryanto, S. B. Hartono, L. E. K. Setiawan, A. Ayucitra, Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak saw dust: pore structure development and characterization. *Bioresource technology* 96 (2005) 1364-1369.
- [47]: C. S. Shalaby, M. G. U. Astarlioglu, L. Artok, C. Sarici, Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/ activation from apricot stones. *Microporous and Mesoporous Materials* 88 (2006) 126-134.
- [48]: S. Lantrette, Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de o- et N-glycosylation. Thèse doctorat, université de Limoges, 2004.
- [49]: K. Mohanty, M. Jha, B.C. Meikap, M.N. Biswas, Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride. *Chemical engineering science* 60 (2005) 3049-3059.
- [50]: I. Salame, T. Badosz, Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation. *Journal of colloid and interface science* 210 (1999) 367-374.
- [51]: K. Benrachedi, Préparation d'un charbon actif à partir d'un déchet de café. *Tribune de l'eau* 596/6 (1998) 35-40.
- [52]: J. Hayashi, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

38 (2000) 1873-1878.

[53]: A. Ahmadpour, D. D. Do, The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon* 34 (1996) 471-479.

[54]: A. Ahmadpour, D. D. Do, The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon* 35 (1997) 1723-1732.

[55]: K. Mohanty, D. Das, M. N. Biswas, Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from tectonagrandis sawdust by ZnCl₂ activation. *Chemical engineering journal* 115 (2005) 121-131.

[56]: K. Mohanty, M. Jha, B. C. Meikap, M. N. Biswas, Preparation and characterization of activated carbons from ternaliaarjuna nut with zinc chloride activation for the removal of phenol from waste water. *Indian Engineering Chemical Research* 44 (2005) 4128-4138.

[57]: E. Mora, C. Blanco, J. A. Pajares, R. Santamaria, R. Menendez, Chemical activation of Carbon mesophase pitches. *Journal of colloid and interface science* 298 (2006) 341-347.

[58]: A. P. Carvalho, Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH. *Carbon* 41 (2003) 2873-1884.

[59]: A. C. Lua, J. I. A. Guo, Preparation and characterization of chars from oli palm waste. *Carbon* 36 (1998) 1663-1670.

[60]: A. C. Lua, T. Yang, Effects of vacuum pyrolysis conditions on the characteristics of activated carbons derived from pistachio-nut shells. *Journal of Colloid and Interface Science* 276 (2004) 364-372.

[61]: E. Fourest, B. Volesky, "Alginate Properties and Heavy Metal Biosorption by Marine Algae", *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology* 67 (1997) 215-226.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [62]: S.Peretz, O.Cinteza, "Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 319 (2008) 165-172.
- [63]: F.Veglio, A.Esposito, A. P.Reverberi, "Copper adsorption on calcium alginate beads: Equilibrium pH-related models." *Hydrometallurgy* 65 (2002) 43-57.
- [64]: S. K.apageorgiou, E. P.Kouvelos, F. K.Katsaros, "Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu^{+2} and Cd^{+2} from dilute aqueous metal solutions." *Desalination* 224 (2008) 293-306.
- [65]: T.Gotoh, K.Matsushima, K. I.Kikuchi, "Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads." *Chemosphere* 55 (2004) 57-64.
- [66]: M. M.Araujo, J.A.Teixeira, "Trivalent chromium sorption on alginate beads." *International Biodeterioration and Biodegradation* 40 (1997) 63-74.
- [67]: E.Guibal, "Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review." *Separation and Purification Technology* 38 (2004) 43-74.
- [68]: J. M.Li, X. G.Meng, C. W.Hu and J.Du, "Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan." *Bioresource Technology* 100 (2009) 1168-1173.
- [69]: N. K.Lazaridis and C.Charalambous, "Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate-goethite beads." *Water Research* 39 (2005) 4385-4396.
- [70]: M. Fernandez-Pérez, M.Villafranca-Sanchez, E. Gonzalez-Pradas, F. Martinez-Lopez, F. Flores-Céspedes, "Controlled release of carbofuran from an alginate-bentonite formulation: Water release kinetics and soil mobility." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48 (2001) 938-943.
- [71]: B.Singh, D. K. Sharma, R.Kumar, A.Gupta, "Controlled release of the fungicide thiram from starch-alginate-clay based formulation." *Applied Clay Science* 45 (2009) 76-82.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[72]: T. Y.Kim, H. J. Jin, S. S.Park, S. J.Kim, S. Y.Cho, "Adsorption equilibrium of copper ion and phenol by powdered activated carbon, alginate bead and alginateactivatedcarbon bead." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14 (2008) 714-719.

[73] : J. W.Choi, K. S.Yang, D. J.Kim, C. E. Lee, "Adsorption of zinc and toluene byalginate complex impregnated with zeolite and activated carbon." *Current AppliedPhysics* 9 (2009) 694-697.

[74]: H. GPark, T. W., Kim, M. Y.Chae, and I. K.Yoo, "Activated carbon-containing Alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics." *Process Biochemistry* 42 (2007) 1371-1377.

[75]:Y. B. Lin, B. Fugetsu, N. Terui, S. Tanaka, "Removal of organic compounds byalginate gel beads with entrapped activated carbon." *Journal of Hazardous Materials* 120 (2005) 237-241.

[76] : F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, A. Soualah,Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with phosphoric acid and zinc chloride. *Journal of chemical and engineering data* 56 (2011) 1945-1955.

[77]:C. H. Giles, D. Smith, a general treatment and classification of the solute adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 755-765.

Résumé :

L'objectif de ce mémoire consiste à valoriser les grignons d'olives (déchet solide) en adsorbant pouvant être une alternative aux charbons actifs commerciaux dans les traitements des eaux chargées en métaux lourds.

La transformation des grignons d'olives en charbon activé avec ZnCl_2 a permis de montrer qu'un choix judicieux du taux d'activation permet d'obtenir un charbon actif ayant une bonne affinité vis-à-vis les métaux lourds.

L'encapsulation du charbon actif commercial réalisée avec agar agar et chitosane, a permis d'obtenir des adsorbants dont les capacités d'adsorption sont nettement supérieures à celle du charbon actif commercial utilisé comme référence.

Les essais réalisés dans un réacteur agité fermé ont permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption des ions Pb^{2+} en solution aqueuse. Les résultats obtenus ont permis de montrer que la meilleure efficacité d'élimination des ions Pb^{2+} est obtenue pour :

- La durée de contact adsorbant-adsorbant à 60 minutes;
- pH de la solution à pH 6 ;
- La vitesse d'agitation du mélange réactionnel à 400 tr/min ;
- La concentration initiale en Pb^{2+} à 100mg/L ;
- La température à 25 °C.

Mots clés : adsorption, métaux lourds, plomb, modèle de Langmuir, modèle de pseudo-second ordre.

ABSTRACT:

The objective of this memory consists on valorization of the olive residue (solid waste) by chemical methods into adsorbent which can be able to be an alternative to the commercial activated carbon in the water treatments (heavy metals).

The transformation of the olive residue into activated carbon with ZnCl_2 show that a judicious choice of the activation rate makes it possible to obtain an activated carbon having a good affinity to heavy metals .

The encapsulation of the commercial activated carbon realized with agar agar and chitosan, made that it's it possible to obtain adsorbents with adsorption capacities higher than commercial activated carbon.

The study the influence of several parameters having an influence on the adsorption capacity of Pb(II) show that the best adsorption capacities of Pb(II) ions is obtained for:

- Agitation time at 60 minutes;
- pH of the solution at pH 6;
- Stirring velocity at 400 rpm;
- Initial concentration at 100 mg/L;
- Temperature at 25 °C.

Key words: adsorption, metals heavy, lead(II), Langmuir model, pseudo-second order kinetic model.