

# Mémoire

Présenté par

**M<sup>me</sup> BOUCHELKIA Nasma, épouse FELLAHI**

**Pour l'obtention du diplôme de Magister**

**Filière : Génie des procédés**

**Option : Génie chimique**

**Thème**

Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium  
par adsorption sur un charbon actif préparé à base des  
noyaux de jujube.

Soutenu le : 13-12-2015

Devant le Jury composé de :

**Nom et Prénom**

**Grade**

**Mr H.ARKOUB**

Professeur

Univ. de Béjaïa

Président

**Mr L.MOUNI**

MCA

Univ. de Bouira

Rapporteur

**Mr K.MOUSSACEB**

MCA

Univ. de Béjaïa

Examineur

**Mr A. BOUKAROU**

MCA

Univ. de Béjaïa

Examineur

**Mme H.BELKACEMI**

MCA

Univ. de Béjaïa

Examinatrice

**Année Universitaire : 2014-2015**



# Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers tous ceux qui m'ont aidés et soutenus dans les moments difficiles.

Tous d'abord je remercie mon DIEU de m'avoir guidé et donné le courage et la force d'accomplir ce modeste travail.

J'adresse mes profonds remerciements à mon promoteur, monsieur Lotfi MOUNI pour sa patience, encouragement et ces précieuses orientations. Son œil critique m'a été très précieux pour structurer ce travail et améliorer sa qualité.

Mes plus vifs remerciements vont à l'ensemble du personnel de l'université de Bouira, et plus particulièrement M<sup>elle</sup> Makaci, M<sup>me</sup> Latef, M<sup>elle</sup> Mesrane, M<sup>elle</sup> Larbi, M<sup>me</sup> Rouane, M<sup>elle</sup> Behar, M<sup>mes</sup> Siradji, Mr Tafer, sans oublier mon cher oncle Mr Ammouche,

Un profond remerciement à ma chère collègue M<sup>elle</sup> Dahmoune pour son aide et soutien.

Mon respect aux membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger ce modeste travail, d'apporter leurs réflexions et leurs critiques scientifiques.

Je tiens à exprimer tout mon respect et reconnaissance à:

- Mr Chedri, Mr Belkacemi Mme Chebbout et Mme botarne pour leur soutien scientifique.
- Mes collègues à l'université de Bejaia pour leur gentillesse et aide, en particulier Naima, Nedjla, Dehia et Samira.
- Les petits anges de la cité « 1000 lits », Hakima, Yasmine, Lilia et Amel pour leur vivac

# Dédicaces

*Avant toute chose je remercie ALLAH Tout Puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour accomplir cet humble travail, fruit de mes années de dur labeur.*

Je dédie ce modeste travail à :

\* La mémoire de mon cher père, « Je te promets papa que je ne te décevrai pas, et que tu feras toujours parti de ma vie. Reposes en paix mon cher ».

\* La lumière qui me montre le chemin quand je me sens perdue, Ma très chère mère « Louiza »; Puisse DIEU la garder.

\* Mon exemple éternel, mon soutien moral et le secret de mon sourire, mon cher époux « Mustafa ».

\* Mes deux chers frères : Nassim et Mounir qui m'ont toujours encouragés et qui étaient toujours présents pour moi.

\* Toute ma famille, ma belle famille et mes amis.

\* A mes chères sœurs et copines d'enfance, Randa, Souhila et Sonia.

\* A mes copines Bouchra, Selma, Ibtissem, Nawal, Meriem, Saliha, Tarabt, Nabila et les deux Sara.

\* Tous ceux qui m'ont soutenue de près ou de loin.

*« Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; Elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries». Marcel Proust*

**Table des matières**

<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Liste des abréviations</b>	

## Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

## Partie Théorique

<b><u>Chapitre I : Généralités sur l'eau et les métaux lourds</u></b>	<b>04</b>
---	-----------

I.1. La pollution par les métaux lourds	04
I.2. Définition des métaux lourds	05
I.2.1. Le plomb	05
I.2.2. Le zinc	07
I.2.3. Le cadmium	09
I.3. Techniques de traitement des eaux	12
I.3.1. échange d'ions	12
I.3.2. neutralisation	12
I.3.3. électrolyse	12
I.3.4. Les procédés membranaires	12
I.3.5. L'électrodialyse	13
I.3.6. La précipitation chimique	13
I.3.7. L'extraction par solvant	14
I.3.8. L'adsorption	14
Références bibliographiques	15

<b><u>Chapitre II : Généralités sur l'adsorption</u></b>	<b>17</b>
--	-----------

II.1. Définition de l'adsorption	17
II.2. Types d'adsorption	17
II.3. Mécanisme d'adsorption	18
II.4. Facteurs influençant l'adsorption	19
II.5. Isothermes d'adsorption	20

II.5.1. Modélisation des isothermes d'adsorption	22
II.6. La cinétique d'adsorption	27
II.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	27
II.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre	28
II.6.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire	28
II.7. Les paramètres thermodynamiques	29
II.8. Les différents types d'adsorbants	30
Références Bibliographiques	
<b><u>Chapitre III : Généralités sur le charbon actif</u></b>	<b>35</b>
III.1. Composition chimique des matériaux végétaux	37
III.2. Formes et structure du charbon actif	39
III.2.1. Formes du charbon actif	39
III.2.2. Structure et nature chimique de la surface des charbons activés	40
III.3. Fabrication du charbon actif	41
III.3.1. Influence des conditions opératoires sur la préparation du charbon actif	44
III.4. Utilisation du charbon actif	48
III.5. Le charbon actif à partir du jujube	49
III.5.1. La fabrication du charbon actif à partir des composés du jujube	51
III.6. Méthodes de caractérisation du charbon actif	52
III.6.1. Les méthodes de caractérisation physiques	52
III.6.1.1. Détermination de la surface spécifique selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)	53
III.6.1.2. Détermination du volume microporeux total	54
III.6.1.3. Volume poreux total et volume des mésopores	55
III.6.1.4. Détermination de la surface externe et de la surface des micropores par la méthode de t-plot (méthode de De Boer)	55
III.6.1.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	57
III.6.1.6. Spectroscopie Infra-Rouge (IR)	59
III.6.1.7. Diffraction de rayon X (DRX)	60
III.6.2. Les méthodes de caractérisation chimiques	61
III.6.2.1. Dosage des groupements chimiques (méthode de BOEHM)	61
III.6.2.2. Détermination du pH charge point zéro (pH <sub>PZC</sub> )	62
III.7. La régénération du charbon actif	63

III.7.1. La régénération à la vapeur	63
III.7.2. La régénération chimique	63
III.7.3. La régénération biologique	64
III.7.4. La régénération thermique	64
Références bibliographiques	65

## **Partie expérimentale**

### **Chapitre IV: Caractérisation des noyaux de jujube utilisés et préparation des charbons actifs.**

<b>IV.1. Caractérisation des noyaux de jujube utilisés</b>	70
IV.1.1. Introduction	70
IV.1.2. Caractérisation des noyaux de jujube	71
IV. 1.2.1. La détermination du taux d'humidité	71
IV.1.2.2. La détermination du taux des matières volatiles	71
IV.1.2.3. Détermination du taux de cendre	71
IV.1.2.4. Détermination du taux du carbone fixe	71
<b>IV.2. Préparation et caractérisation des charbons actifs</b>	
IV.2.1. Mode opératoire	73
IV.2.2. caractérisation physico-chimique des charbons actifs étudiés	74
IV.2.2.1. Le taux d'humidité	74
IV.2.2.2. La masse volumique apparente	75
IV.2.2.3. La masse volumique réelle	75
IV.2.2.4. Le taux de cendre	75
IV.2.2.5. Détermination du pH charge nulle	76
IV.2.2.6. Analyse chimique par la méthode de Boehm	77
IV.2.2.7. Analyse spectrale du charbon actif	78
IV.2.2.7.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	78
IV.2.2.7.2. Analyse par spectroscopie infra rouge (IRTF)	81
IV.2.2.7.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	85
Conclusion	87
Références bibliographiques	89

### **Chapitre V: Adsorption des métaux lourds sur le charbon actif**

V.1. Introduction	90
V.2. Préparation des solutions utilisées	90
V.2.1: Préparation de la solution du plomb (50mg/l)	90
V.2.2. Préparation de la solution du zinc (50mg/l)	90
V.2.3. Préparation de la solution du cadmium (50mg/l)	90
V.3. Méthode et appareil de dosage des métaux lourds	90
V.3.1. Les essais d'adsorption	91
V.3.1.1. Dispositif expérimental	91
V.3.1.2. Procédure expérimentale	92
V.3.1.3. Influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption	92
• influence de temps de contact	92
• influence de la concentration initiale de l'adsorbat	94
• influence de la concentration de l'adsorbant	94
• influence de la taille des particules de l'adsorbant	96
• influence du pH initial de la solution	97
• influence de la température	99
• influence de la force ionique	100
• influence de la compétition des métaux	101
V.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption	102
V.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre	102
V.4.2. Modèle de pseudo-second ordre	105
V.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	109
V.5. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption	112
V.5.1. Les isothermes d'adsorption	114
V.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	115
V.5.2.1. Le modèle de Langmuir	116
V.5.2.2. Le modèle de Freundlich	121
V.5.2.3. Le modèle de DR	123
V.5.2.4. Le modèle de Temkin	125
Conclusion	127
Références bibliographie	129
<b>Conclusion générale</b>	<b>131</b>



## Liste des figures

<b>Figures</b>	<b>Pages</b>
<b>Figure 1:</b> Principe du fonctionnement du traitement des eaux par électrodialyse	13
<b>Figure 2:</b> Le mécanisme d'adsorption	19
<b>Figure 3 :</b> Types des isomères d'adsorption	20
<b>Figure 4 :</b> Courbe illustre le modèle de Langmuir	23
<b>Figure 5 :</b> Structure des pores du charbon actif	36
<b>Figure 6:</b> représentation schématique d'une liaison $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4) de glucose	<b>37</b>
<b>Figure 7:</b> Structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes	38
<b>Figure 8:</b> Représentations d'un modèle d'USB et d'une microstructure de charbon actif	<b>41</b>
<b>Figure 9 :</b> Le processus de production du charbon actif à partir de la matière végétale	44
<b>Figure 10 :</b> Effet de la température et du taux d'activation sur le rendement de charbon actif	45
<b>Figure 11:</b> Effet de la température et de taux d'activation sur le rendement de charbon actif	46
<b>Figure 12 :</b> Image de zizyphus lotus et de ces fruits	50
<b>Figure 13:</b> Représentation schématique de la méthode de t-plot	56
<b>Figure 14:</b> Interaction électron-matière	58
<b>Figure 15:</b> Principe de fonctionnement d'un diffractomètre	60
<b>Figure 16:</b> Illustration de la loi de Bragg	61
<b>Figure 17:</b> Aire de répartition du zizyphus lotus L en Algérie.	70
<b>Figure 18:</b> Étape d'activation chimique	73
<b>Figure 19:</b> Détermination du pH charge nulle des charbons actifs étudiés.	76
<b>Figure 20 :</b> Diagramme de diffraction des rayons X du charbon actif préparé CA1.	79
<b>Figure 21:</b> Diagramme de diffraction des rayons X du charbon actif préparé CA2.	79
<b>Figure 22:</b> Diagramme de diffraction des rayons X du charbon actif préparé CA3.	79
<b>Figure 23 :</b> Diagramme de diffraction des rayons X du charbon actif préparé CA4.	80

## Liste des figures

---

<b>Figure 24 :</b> Diagramme de diffraction des rayons X du charbon actif préparé CA5.	80
<b>Figure 25:</b> Diagramme de diffraction des rayons X du charbon actif préparé CA6.	80
<b>Figure 26 :</b> Diagramme de diffraction des rayons X du charbon actif commercial CAC.	81
<b>Figure 27:</b> Diagramme de spectroscopie infrarouge du charbon actif préparé CA1.	82
<b>Figure 28:</b> Diagramme de spectroscopie infrarouge du charbon actif préparé CA2.	82
<b>Figure 29 :</b> Diagramme de spectroscopie infrarouge du charbon actif préparé CA3.	82
<b>Figure 30 :</b> Diagramme de spectroscopie infrarouge du charbon actif préparé CA4.	83
<b>Figure 31 :</b> Diagramme de spectroscopie infrarouge du charbon actif préparé CA5.	83
<b>Figure 32 :</b> Diagramme de spectroscopie infrarouge du charbon actif préparé CA6.	84
<b>Figure 33 :</b> Diagramme de spectroscopie infrarouge du charbon actif commerciale.	84
<b>Figure 34:</b> Cliché du microscope électronique du CA1.	86
<b>Figure 35:</b> Cliché du microscope électronique du CA2.	86
<b>Figure 36:</b> Cliché du microscope électronique du CA4.	86
<b>Figure 37:</b> Cliché du microscope électronique du CA3.	86
<b>Figure 38:</b> Cliché du microscope électronique du CA5.	86
<b>Figure 39:</b> Cliché du microscope électronique du CA6.	86
<b>Figure 40:</b> Cliché du microscope électronique du charbon actif commercial.	87
<b>Figure 41:</b> Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique.	91
<b>Figure 42:</b> Effet du temps de contact sur la quantité du plomb adsorbée sur le CA1, [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C <sub>charbon actif</sub> =0.5g/L).	92
<b>Figure 43:</b> Effet du temps de contact sur la quantité du zinc adsorbée sur le	

## Liste des figures

---

CA1 [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C <sub>charbon actif</sub> =0.5g/L).	93
<b>Figure 44</b> : Effet du temps de contact sur la quantité du cadmium adsorbée sur le CA1 [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C <sub>charbon actif</sub> =0.5g/L)	93
<b>Figure 45</b> : Effet de la concentration de CA1 sur le taux d'élimination du plomb [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C <sub>plomb</sub> =50mg/L].	95
<b>Figure 46</b> : Effet de la concentration de CA1 sur le taux d'élimination du zinc [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C <sub>zinc</sub> =50mg/L].	95
<b>Figure 47</b> : Effet de la concentration de CA1 sur le taux d'élimination du cadmium [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C <sub>cadmium</sub> =50mg/L].	96
<b>Figure 48</b> : Effet du pH sur le taux d'élimination du plomb [T=25±5°C, C <sub>CA1</sub> = 1g/l, C <sub>plomb</sub> =50mg/L].	98
<b>Figure 49</b> : Effet du pH sur le taux d'élimination du zinc [T=25±5°C, C <sub>CA1</sub> = 1g/l, C <sub>zinc</sub> =50mg/L].	98
<b>Figure 50</b> : Effet du pH sur le taux d'élimination du cadmium [T=25±5°C, C <sub>CA1</sub> = 1g/l, C <sub>cadmium</sub> =50mg/L].	99
<b>Figure 51</b> : Effet du pH sur le taux d'élimination des métaux lourds.	100
<b>Figure 52</b> : Effet de la force ionique sur le taux d'élimination des métaux lourds.	100
<b>Figure 53</b> : Cinétique d'adsorption du plomb sur le charbon actif CA1 [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C <sub>plomb</sub> =50mg/l] : modèle de pseudo-premier ordre.	103
<b>Figure 54</b> : Cinétique d'adsorption du zinc sur le charbon actif CA1 [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C <sub>zinc</sub> =50mg/l] : modèle de pseudo-premier ordre	104
<b>Figure 55</b> : Cinétique d'adsorption du cadmium sur le charbon actif CA1 [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C <sub>cadmium</sub> =50mg/l] : modèle de pseudo-premier ordre	104
<b>Figure 56</b> : Cinétique d'adsorption du plomb sur le charbon actif CA1 [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C <sub>plomb</sub> =50mg/l] : modèle de pseudo-second ordre	106
<b>Figure 57</b> : Cinétique d'adsorption du zinc sur le charbon actif CA1 [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C <sub>zinc</sub> =50mg/l] : modèle de pseudo-second ordre.	107
<b>Figure 58</b> : Cinétique d'adsorption du cadmium sur le charbon actif CA1	

## Liste des figures

---

- [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C<sub>cadmium</sub>=50mg/l] : modèle de pseudo-second ordre. 107
- Figure 59:** Cinétique d'adsorption du plomb sur le charbon actif CA1 [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C<sub>plomb</sub>=50mg/l] : modèle de diffusion intraparticulaire. 109
- Figure 60:** Cinétique d'adsorption du zinc sur le charbon actif CA1 [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C<sub>zinc</sub>=50mg/l] : modèle de diffusion intraparticulaire. 110
- Figure 61 :** Cinétique d'adsorption du cadmium sur le charbon actif CA1 [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C<sub>cadmium</sub>=50mg/l] : modèle de diffusion intraparticulaire. 110
- Figure 62:** Isothermes d'adsorption des trois métaux lourds (plomb, zinc et cadmium) sur le charbon actif préparé (CA1) [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C<sub>adsorbat</sub>=50mg/l]. 115
- Figure 63 :** Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption des trois métaux sur le charbon actif CA1. 117
- Figure 64 :** Application du modèle de Langmuir-2 à l'adsorption des trois métaux sur le charbon actif CA1. 117
- Figure 65 :** Application du modèle de Langmuir-3 à l'adsorption des trois métaux sur le charbon actif CA1. 118
- Figure 66 :** Application du modèle de Langmuir-4 à l'adsorption des trois métaux sur le charbon actif CA1. 119
- Figure 67 :** Application du modèle de Langmuir-5 à l'adsorption des trois métaux sur le charbon actif CA1. 119
- Figure 68:** application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption des système plomb-CA1, Zinc-CA1 et Cadmium-CA1. 122
- Figure 69:** Application du modèle de DR pour la modélisation des isothermes d'adsorption des système plomb-CA1, Zinc-CA1 et Cadmium-CA1 124
- Figure 70:** Application du modèle de Timkin pour la modélisation des isothermes d'adsorption des système plomb-CA1, Zinc-CA1 et Cadmium-CA1 126

## Liste des Tableaux

Tableau	Page
<b>Tableau 1</b> :Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb.	06
<b>Tableau 2</b> :Les principales caractéristiques physico-chimiques du zinc	08
<b>Tableau 3</b> :Les principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium	10
<b>Tableau 4</b> : Les différentes formes de l'équation de Langmuir	24
<b>Tableau 5</b> : Caractéristiques des pores d'un charbon actif	36
<b>Tableau 6</b> : Influence de la nature de l'agent activant sur la surface spécifique et la porosité du charbon actif	47
<b>Tableau 7</b> : Les caractéristiques du jujube étudié	72
<b>Tableau 8</b> : les différentes caractéristiques physico-chimiques des charbons étudiés	76
<b>Tableau 9</b> : pH charge nulle des charbons actifs étudiés	77
<b>Tableau 10</b> : Les fonctions acido-basiques des charbons actifs étudiés	78
<b>Tableau 11</b> : Influence de la taille des particules sur la capacité d'adsorption.	97
<b>Tableau 12</b> : Influence de la compétition des métaux sur leurs taux d'élimination	101
<b>Tableau 13</b> : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle du pseudo premier ordre et celle déterminées expérimentalement pour les systèmes plomb-CA1, Zinc-CA1 et Cadmium-CA1 respectivement	105
<b>Tableau 14</b> : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle du pseudo second ordre et celle déterminées expérimentalement pour les systèmes plomb-CA1, Zinc-CA1 et Cadmium-CA1 respectivement	108
<b>Tableau 15</b> : Constantes de vitesse de modèle de diffusion intraparticulaire pour les systèmes zinc-CA1, Plomb-CA1 et Cadmium-CA1	111
<b>Tableau 16</b> : Les paramètres thermodynamiques du système Plomb-CA1	112
<b>Tableau 17</b> : Les paramètres thermodynamiques du système Zinc-CA1	113
<b>Tableau 18</b> : Les paramètres thermodynamiques du système Cadmium-CA1	113
<b>Tableau 19</b> : formes de la régression linéaire de Langmuir	116
<b>Tableau 20</b> : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du plomb, zinc et cadmium sur le CA1 par le modèle de Langmuir	120

## Liste des Tableaux

---

<b>Tableau21:</b> Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du plomb, zinc et cadmium sur le CA1 par le modèle de Freundlich	<b>123</b>
<b>Tableau 22 :</b> Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du plomb, zinc et cadmium sur le CA1 par le modèle de DR	<b>125</b>
<b>Tableau 23:</b> Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du plomb, zinc et cadmium sur le CA1 par le modèle de Timkin.	<b>127</b>

## Liste des abréviations

---

<b>Abréviation</b>	<b>Définition</b>
$\Delta G$	L'enthalpie libre de Gibbs
$\Delta H$	L'enthalpie
$\Delta S$	L'entropie
ADN	Acide Désoxyribonucléique
APE	le module de déviation relative de l'erreur (average percentage error)
ASTM	American Society For Testing Material
BET	Brunauer, Emmett et Teller
CA	Charbon actif
CAG	Charbon Actif en grain
CAP	Charbon actif en Poudre
COV	Composés Organiques Volatiles
DR	Dubinin-Redushkevich
DRX	Diffraction de Rayon X
EC	Échantillon (non traité)
EDTA	Éthylène Diamine Tétra-Acétique
EK	Échantillon traité avec le KOH
EP	Échantillon traité avec $H_3PO_4$
EZ	Échantillon traité avec $ZnCl_2$
ETM	Éléments en Traces Métalliques
IR	Infrarouge
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MIR	Infra-Rouge Moyen
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
pH	Potentiel d'hydrogène
$pH_{PZC}$	Potentiel d'hydrogène au point de charge zéro
PIR	Infra-Rouge proche
PVC	Polychlorure de Vinyle
USB	Unités Structurales de Base
SAA	Spectromètre d'adsorption atomique
USEPA	United State Environmental Protection Agency

# Introduction générale



L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont néfastes pour l'environnement et peuvent porter un préjudice à la faune et à la flore au même temps.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, la papeterie, etc. produisent des effluents très diversifiés qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés de traitement spécifiques.

Les métaux lourds présents dans les eaux usées polluées sont produits par une variété d'activités industrielles liées à l'exploitation minière, à la transformation des métaux, et à l'utilisation de substances contenant des métaux. La pollution de l'environnement par les effluents contenant des métaux lourds est une grande préoccupation; ils ne sont pas biodégradables et ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants, provoquant ainsi des maladies et des troubles [1].

Diverses approches de traitement ont été appliquées et développées pour décontaminer les eaux polluées en métaux lourds [2]. Le procédé conventionnel pour l'élimination de ces métaux est la précipitation, suivie d'une filtration de la boue. Ce traitement physico-chimique est le plus largement appliqué en raison de son équipement simple, à faible coût, et de sa capacité de traiter un grand volume d'eaux usées. Néanmoins, cette méthode présente de nombreux inconvénients, entre autre, son inefficacité dans le traitement des eaux usées contenant de faibles concentrations de métaux lourds [1]. La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des métaux lourds, et est devenue une méthode de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Son principe repose sur la fixation des métaux sur un matériau solide, dit adsorbant. Au cours des dernières années, une grande variété de matériaux a été étudiée comme adsorbants à faible coût pour l'élimination des métaux lourds de l'eau, tels que le charbon actif, les argiles et les boues rouges [2].

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponibles localement, biodégradables, fabriqués à partir des sources naturelles. Ces dernières années, les charbons actifs fabriqués à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbants pour traiter les effluents riches en métaux lourds en raison de leur structure

poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption. [3]

Notre travail s'inscrit dans cette optique. Il porte sur la valorisation des noyaux de jujube (*Zizyphus jujuba lotus*) comme adsorbant dans l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse tels que le plomb, le zinc et le cadmium.

Le développement de ce mémoire est articulé autour de deux grandes parties :

Une première partie intitulée « Synthèse bibliographique », subdivisée en trois principaux chapitres:

- 1- Le chapitre I est consacré à l'étude de la pollution par les métaux lourds. Les propriétés, l'utilisation et la toxicité des métaux lourds ont été évoqués. La dernière partie de ce chapitre a été consacrée aux méthodes de traitement des eaux polluées par ces métaux.
- 2- Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit le processus d'adsorption, ces différents types, son mécanisme et sa cinétique ; les paramètres intervenant dans ce processus ont été également cités. Nous avons consacré une partie aux isothermes d'adsorption et leur modélisation, comme nous avons expliqué les paramètres thermodynamiques et les divers adsorbants utilisés industriellement à savoir les zéolithes, les gels de silice, les alumines activés, les argiles et les charbons actifs qui représentent l'objet de ce travail de recherche.
- 3- Le troisième chapitre traite une brève description des matériaux végétaux et des généralités sur le charbon actif; son mode de fabrication, son utilisation, sa fabrication à partir des noyaux de jujube, et les méthodes de sa caractérisation.

La deuxième grande partie intitulée « étude expérimentale », dans laquelle sont présentés les résultats relatifs à:

- La caractérisation du matériau utilisé.
- La préparation et la caractérisation du charbon actif.
- Les essais d'adsorption des métaux lourds sur le charbon actif.

### **Références bibliographiques:**

- [1] **M. Minceva et al.**, 2008 «Comparative Study of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> Removal From Water Solution Using Natural Clinoptilolitic Zeolite and Commercial Granulated Activated Carbon. Equilibrium of Adsorption», Separation Science and Technology, 43:8, p2117-2143
- [2] **K. Bellir, M.B. Lehocine et A-H Meniai.**, 2013 «Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite», Desalination and Water Treatment, p5035-5048
- [3] **F. Benamraoui**, 2014 «Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture», mémoire de magister, université de Sétif.



Chapitre I :  
Généralités sur l'eau et les métaux lourds

## **I. Généralités sur l'eau et les métaux lourds**

Depuis la révolution industrielle à ce jour, les eaux douces sont tout le temps exposées à la pollution avec ses diverses formes. La pollution des eaux est un problème mondial : les différents types de polluants varient d'une région à l'autre. La pollution de l'eau se caractérise par la contamination de l'eau par des corps (des agents) étrangers tels que les produits chimiques, provenant d'industries et d'autres déchets, ou des égouts. Les métaux lourds, ou éléments traces métalliques, existent naturellement mais en quantités très faibles dans les sols, l'eau et l'air. Certaines activités humaines, comme la combustion du charbon, du pétrole, des déchets et certains procédés industriels en rediffusent en revanche en grande quantité dans l'environnement.

La pollution métallique pose un problème particulier, car les métaux ne sont pas biodégradables. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité.

### **I.1. La pollution par les métaux lourds**

La contamination de l'eau par des ions de métaux lourds a augmenté au cours des dernières décennies en raison de procédés industriels tels que le processus de raffinage du pétrole et le développement de nouvelles technologies dans ce domaine [1], les installations de placage de métaux, l'exploitation minière, les tanneries, les centrales nucléaires, les engrais et la production des batteries [2]. Les métaux lourds, tels que  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sont toxiques pour les êtres humains et autres organismes vivants lorsque leurs concentrations dépassent une certaine limite d'acceptation [3]. Le plomb, par exemple, à toute concentration peut causer des dommages aux reins, de l'hypertension, des tumeurs, etc. Le plomb dans les eaux usées de la raffinerie à une quantité de 0,1 mg /l peut provoquer une intoxication chronique si l'eau est utilisée en continu. Les métaux toxiques dans les eaux usées, suite à l'exposition ou à l'ingestion peuvent trouver le chemin dans le corps, où ils agissent à travers un ou plusieurs des mécanismes suivants: (a) l'inhibition des activités enzymatiques, (b) des attaques sur la membrane cellulaire, ou (c) une interférence avec les cations métaboliques [1]. Le problème majeur des métaux lourds, c'est qu'ils sont persistants et ne peuvent pas être dégradés ni détruits, mais peuvent être bioamplifiés par les organismes aquatiques [2].

A cet effet, l'élimination des métaux lourds des eaux usées et potables devient impérative et une priorité majeure afin d'assurer une protection à long terme de l'écosystème.

## **I.2. Définition des métaux lourds**

Depuis plusieurs décennies, le terme « métaux lourds » est abondamment utilisé pour définir un groupe de métaux et métalloïdes liés à la contamination des sols et des eaux et à leur toxicité. L'expression « métaux lourds », assez imprécise, se base sur la densité chimique des métaux et est associée aux éléments dont la densité est supérieure à  $3.5\text{g/cm}^3$  et qui ont un nombre atomique supérieur à 20. Les métaux lourds regroupent classiquement le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), l'étain (Sn), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le zinc (Zn). L'arsenic (As), qui est un métalloïde, et le sélénium (Se), bien que non métallique, sont souvent classés comme métaux lourds à cause de leur toxicité.[4] La plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation « métaux lourds » celle d'« éléments en traces métalliques » ETM, qui caractérise les éléments qui sont principalement présents sous forme de traces dans l'environnement comme le cuivre, le chrome, le nickel, le plomb, le zinc et le cadmium [4].

### **I.2.1. Le plomb**

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes. Il existe à l'état naturel à des teneurs variées dans des zones géographiques réparties à travers le monde. Il se manifeste surtout sous forme de sulfure dans la galène, principal minerai duquel il est extrait. Sous forme métallique, il apparaît d'aspect gris-blanchâtre. Actuellement utilisé pour la fabrication de batteries, d'accumulateurs, de munitions, de dispositifs de protection contre les rayonnements nucléaires, il rentre également dans la composition chimique de certains alliages comme le laiton et le bronze. Son utilisation ancienne dans la conception des canalisations d'eau a causé de nombreux dégâts sur la santé. Très toxique à faible dose, il est responsable des maladies connues sous le nom général de saturnisme [5].

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II. Le degré +IV n'existe que dans des conditions oxydantes. Le degré +II est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les

plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux de chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates. Quant au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans l'essence [6].

#### a. Caractéristiques physico-chimiques du plomb

Le plomb est un solide brillant. Frotté entre les mains, il leur communique une odeur sensible. C'est l'un des métaux les plus mous, sans sonorité et il est rayé par presque tous les autres corps, même par les ongles on peut s'en servir pour tracer des caractères sur le papier, très malléable. Sa ténacité est peu considérable. Sa densité est de 11,445. Après le mercure, le potassium, le sodium, l'étain et le bismuth, c'est le métal le plus fusible, sa fusion a lieu vers 260°C de chaleur [7].

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau suivant [6-7].

**Tableau 1 :** Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb.

Paramètres	Valeurs
Numéro atomique	82
Masse atomique	207.2 g/mol
Electronégativité de Pauling	1.8
Masse volumique	11.44g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de fusion	260°C
Température d'ébullition	1755°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0.154nm
Rayon ionique	0.132nm (+II), 0.084nm (+IV)

#### b. Utilisations du plomb

La principale application industrielle du plomb est la fabrication de batteries d'accumulateurs. Elle a consommé plus de 70% de la production mondiale du métal en 1997. A cause de ses propriétés mécaniques, le plomb a été ou est actuellement utilisé pour la fabrication des tuyaux d'évacuation d'eau, celle d'éléments de couverture de toits, de terrasses, de balcons, pour l'isolation contre le bruit et les vibrations. En alliage avec d'autres métaux, il permet de produire des fils et des bâtons de soudure (Pb/Sn), des caractères d'imprimerie (Pb/Sb). La capacité du plomb à absorber les rayons X et gamma trouve une application dans la production de matériel de radioprotection. Le minium du plomb (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a largement été le matériau de choix pour protéger les pièces

de fer ou de fonte de la corrosion. Divers oxydes et sels de plomb sont (ou ont été) employés pour la production de peintures, d'encres, de matières plastiques. Le plomb est également utilisé en verrerie, notamment pour la production de cristal. Certains sels organiques de plomb entrent dans la composition de lubrifiants. Dans les années 1960, 10% de la production mondiale de plomb servait à la préparation d'additifs antidétonants des carburants automobiles ; cette production est devenue une application mineure du plomb, l'utilisation de ces additifs étant en voie d'abandon [8].

### **c. Toxicité du plomb**

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse. Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [6].

La présence du plomb dans les eaux potables n'est pas un problème récent, sa toxicité est connue depuis plus de deux mille ans. Il a été connu comme l'un des poisons puisqu'il peut s'accumuler dans le corps humain. Il peut être absorbé par le corps par inhalation, ingestion et par contact avec la peau. La présence du plomb dans le corps humain est liée au développement de l'hypertension, l'anémie, les maladies du cœur et des reins, et parfois le cancer. Ces dernières années, la régulation des eaux potables a continué de diminuer le niveau maximum de la contamination par les métaux lourds. Selon l'union Européen, l'USEPA (United State environmental Protection Agency) et l'organisation mondiale de la santé (WHO), la valeur maximale du plomb dans l'eau potable est de 15µg/L [9].

### **I.2.2. Le zinc**

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn et de numéro atomique 30. Il appartient au bloc des éléments de transition du tableau périodique. Le zinc possède 5 isotopes :  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{68}\text{Zn}$  et  $^{70}\text{Zn}$ .

Les sources naturelles du zinc sont l'altération de roches, le volcanisme et la végétation. Des statistiques ont montrées que les sources naturelles ne représentent que 7% des émissions totales du zinc dans l'environnement, la production et le traitement des minerais ainsi que les activités industrielles représentent respectivement environ 75% et 18% des émissions du Zn dans le milieu naturel [10]. Le zinc trouve son utilisation dans



le domaine de la galvanisation et des revêtements anti corrosion, dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique. Il est également utilisé dans l'agriculture, comme il rentre dans la structure de quelques alliages, tel que le laiton, alliage de cuivre et de zinc [10-11]

### b. Caractéristiques physico-chimiques du zinc

Avec une masse atomique de 65, le zinc est classé dans le groupe des éléments de transition IIB [12]. C'est un métal blanc, légèrement bleuâtre et brillant, à texture hexagonale, et à cassure cristalline lamellaire. Moyennement réactif, il se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du zinc est +2 [11]

Les principales caractéristiques physico-chimiques du zinc sont données dans le tableau suivant.

**Tableau 2:** Les principales caractéristiques physico-chimiques du zinc.

Paramètres	Valeur
Numéro atomique	30
Masse atomique	65.37 g/mol
Electronégativité de Pauling	1.6
Masse volumique	7.13g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de fusion	420°C
Température d'ébullition	907°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0.138nm
Rayon ionique	0.074nm (+II)
Isotopes	5

### c. Utilisations et intérêt du zinc :

Le cation de Zn est très réactif, avec une forte affinité pour l'oxygène et le soufre. Comme une conséquence probable de ces propriétés, les atomes de Zn servent d'éléments structurels de plus de 300 métallo-enzymes différents dans les organismes biologiques, contribuant ainsi à stabiliser la structure tertiaire et/ou faciliter des changements conformationnels au sein de sites actifs enzymatiques [12].

Les métalloenzymes dépendants de zinc sont maintenant connus pour être impliqués dans les processus biochimiques aussi divers que le métabolisme lipidique et glucidique, réplication de l'ADN, transcription de l'ARN et des mécanismes de défense anti-oxydantes [12]. Dans l'industrie, le zinc est souvent utilisé dans la protection des

aciers. Le domaine qui présente actuellement le plus fort développement est celui de la protection de la tôle, en particulier pour l'industrie automobile. Le dépôt de zinc à la surface de l'acier se fait le plus souvent en continu, soit par immersion dans le métal fondu, c'est la galvanisation. Soit par électrolyse. En milieu marin, des anodes sacrificielles en zinc répondant à certaines normes, assurent une protection cathodique de l'acier [13]. L'eutectique Zn-Al à 4 % d'aluminium, dit Zamak, est mis en œuvre pour la réalisation directe de pièces de formes complexes (industrie automobile, quincaillerie, articles ménagers). Le zinc intervient également dans la composition des piles alcalines et des alliages. Les applications des sels de zinc tels que les sulfates et les oxydes de zinc sont extrêmement variées particulièrement dans les grands secteurs technico-économiques:

- L'oxyde de zinc améliore la conductivité thermique du caoutchouc, et la tenue aux rayons ultraviolets des plastiques.
- Dans l'industrie des peintures, l'oxyde de zinc intervient comme pigment.
- Les composés de zinc, oxydes ou sulfates, sont ajoutés aux engrais et dans l'alimentation animale [13]

#### **d. Toxicité du zinc :**

Le zinc est un élément essentiel pour la croissance et la survie du corps humains. En revanche, de fortes concentrations en zinc peuvent nuire à la santé humaine [10]. Lorsque de faibles doses de zinc sont absorbées, des risques de perte de l'appétit, de diminution des sensations de goût et d'odeur peuvent survenir. Trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires [11]. L'environnement ne cesse d'être pollué par le zinc provenant des activités humaines. Les eaux usées industrielles riches en zinc polluent les sources d'eau propres, ce qui nuit à la vie de la faune et de la flore aquatique. [10]

#### **I.2.3. Le cadmium**

Le cadmium existe à l'état naturel, à différentes teneurs; présent sous forme de sulfure dans la greenockite, minéral très rare, il est principalement extrait comme sous-produit des minerais de zinc, de plomb ou de cuivre [5].

Au cadmium provenant de sources naturelles s'ajoute celui rejeté dans l'environnement par les activités humaines, notamment les industriels, les automobiles, les rejets ou

incinérations de batteries et accumulateurs, les emplois de peinture ou de pigments, les combustibles fossiles.. Les sources de cadmium pour l'environnement humain sont les accumulateurs Ni-Cd et batteries, les pigments (encres, peintures,...etc.), les matières plastiques, les revêtements anticorrosion, les alliages (roulement à billes, câbles électriques,...), les bâtons de soudure et les fusibles, cellules photoélectriques et les semi-conducteurs. [14]

Le cadmium est absorbé en quantités significatives de la nourriture, la fumée de cigarette, l'eau et la contamination de l'air et est connu pour avoir de nombreux effets indésirables chez les humains et les animaux. Le cadmium a une diversité d'effets toxiques, y compris la néphrotoxicité, la cancérogénicité. Au niveau cellulaire, le cadmium affecte la prolifération cellulaire, la différenciation et d'autres activités cellulaires [15].

**a. Caractéristiques physico-chimiques du cadmium :**

Le cadmium fait partie du groupe II de la classification périodique des éléments, son numéro atomique est 48 et sa masse atomique 112,40. C'est un métal de couleur blanc argent. Il se ternit lentement en atmosphère sèche. Frotté entre les mains, il laisse une trace plus ou moins noire. Sa vapeur a une couleur jaune-orange [16]

Le cadmium dans l'environnement ne se trouve pas à l'état métallique, mais dans son état d'oxydation unique, c'est-à-dire +II. Les principaux composés du cadmium sont l'oxyde de cadmium, le chlorure de cadmium et le sulfure de cadmium [14]. Les principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium sont données dans le tableau suivant.

**Tableau3:** Les principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium [17].

Paramètres	Valeurs
Numéro atomique	48
Masse atomique	112.4 g/mol
Electronégativité de Pauling	1.7
Masse volumique	8.7g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de fusion	321 °C
Température d'ébullition	767°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0.154 nm
Rayon ionique	0.097nm (+II)

**b. Utilisations et intérêt du cadmium**

Les principales utilisations de ce métal sont le cadmiage électrolytique et la fabrication des alliages antifriction. [16].

- Les alliages à 10% Cd, 27% Pb, 13% Sn et 50% Bi fondent à 55-60°C et permettent des soudures délicates dans l'eau chaude.
- De faibles additions de Cd (12% en masse) au cuivre améliorent les caractéristiques du frottement du cuivre (câbles pour tramways et trolleybus).
- Le cadmium est aussi utilisé pour la fabrication d'accumulateurs et de batteries.
- Les sulfures et séléniures de cadmium sont utilisés dans la fabrication des peintures fines, jaunes, oranges et rouges. On les utilise aussi en verrerie et dans la fabrication de porcelaine.
- Les chlorures, bromures et iodures trouvent une application dans l'industrie des pellicules photographiques [16].
- L'oxyde de cadmium est un agent de dépôt électrolytique, une matière première pour les stabilisants thermiques du PVC et un composant des alliages d'argent, des composés du phosphore, des semi-conducteurs et des vernis pour verres et céramiques [18].

**c. Toxicité du cadmium**

Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Environ la moitié de ce cadmium est libérée dans les rivières lors de l'usure de la roche et du cadmium est libéré dans l'air lors des feux de forêts et par les volcans le reste du cadmium relâché provient des activités humaines.

Les flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols [17].

L'inhalation de composés du cadmium à des concentrations supérieures à 1mg de Cd/m<sup>3</sup> d'air pendant 8 heures, ou à des concentrations plus élevées pendant de plus courtes périodes, peut entraîner une pneumopathie inflammatoire. Des expositions au cadmium dans l'air à des concentrations supérieures à 5 mg de Cd/m<sup>3</sup> sont susceptibles de se produire lors de la fusion, du soudage ou du brasage des alliages contenant du cadmium. L'ingestion de boissons contaminées par du cadmium à une concentration supérieure à 15mg/l entraîne l'apparition des symptômes d'une intoxication alimentaire, à savoir des nausées, des vomissements, des douleurs abdominales et parfois de la diarrhée [18].

Les animaux mangeant ou buvant du cadmium peuvent parfois avoir une pression artérielle élevée, une maladie du foie et des problèmes aux nerfs ou au cerveau [11].

### **I.3. Les techniques de traitement des eaux**

Différents procédés de traitement, tels que l'échange d'ion, la neutralisation, l'électrodialyse, la précipitation chimique, l'électrolyse, l'adsorption, l'extraction par solvant et les procédés à membrane, sont souvent appliquées aux eaux usées pour en extraire les ions de métaux lourds avant leur rejet dans l'environnement [19].

#### **I.3.1. L'échange d'ions**

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaines charges contenues dans une solution (par exemple des cations) sont éliminées de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacées par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés [20]. Cette technique est généralement utilisée pour l'épuration des solutions de faibles concentrations en impuretés (<10mg/L), les échangeurs d'ions sont rapidement saturés, ce qui entraîne une régénération fréquente et onéreuse.

#### **I.3.2. La neutralisation**

La neutralisation consiste à ramener le pH à une valeur donnée, par adjonction de réactifs chimiques (carbonates de calcium ou de sodium, chaux, dioxyde de carbone, acide sulfurique,...). La neutralisation peut également permettre l'élimination d'un certain nombre de polluants dissous comme les métaux, par insolubilisation sous forme d'hydroxydes précipitables ou d'anions (fluorures, sulfates, phosphates). Pour ce faire, on utilise des agents insolublilisants (borohydrures de sodium, lait de chaux,...) [21]

#### **I.3.3. L'électrolyse**

L'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique (solution contenant des ions) crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement: les cations se dirigent vers la cathode, les anions vers l'anode. Quand la tension appliquée est suffisante, les réactions suivantes se produisent aux interfaces électrolyte électrodes [22]

- à l'anode: oxydation avec émission d'électrons  $A^- \rightarrow A + e^-$
- à la cathode: réduction avec capture d'électrons  $C^+ + e^- \rightarrow C$

#### **I.3.4. Les procédés membranaires**

On appelle membrane tout matériau mis sous la forme de parois minces (0,05 mm à 2 mm) ayant la propriété d'opposer une résistance sélective au transfert des différents

constituants d'un fluide et donc permettant la séparation de certains des éléments (suspensions, solutés ou solvants) composant ce fluide [22].

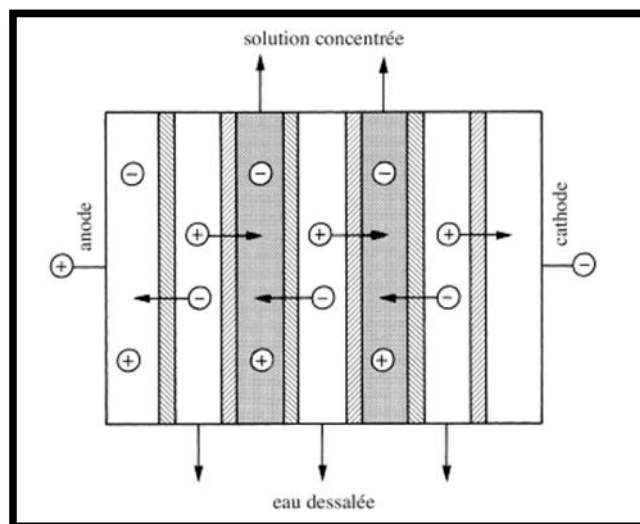
Certaines membranes sont perméables à l'eau et retiennent tout ou partie des sels dissous et des matières organiques (osmose inverse, ultrafiltration); d'autres sont imperméables à l'eau, mais laissent passer certains solutés d'une façon spécifique (les membranes d'électrodialyse, qui ne laissent passer que les ions d'un certain signe);

La différence de potentiel chimique, entre les deux milieux qui baignent chaque face de la membrane, est créée et entretenue par une force motrice qui, selon le cas, peut être une différence de pression (osmose inverse, ultrafiltration, microfiltration), de concentration (dialyse), de potentiel électrique (électrodialyse) [23].

### I.3.5. L'électrodialyse

L'électrodialyse a pour but de dé-ioniser des solutions salines. L'application la plus importante de l'électrodialyse est indubitablement le dessalement de l'eau de mer.

Le principe de l'électrodialyse est illustré par la **figure 01**. Sous l'action d'un champ électrique de l'anode vers la cathode, les ions de la solution à dessaler migrent à travers les membranes échangeuses d'ions respectives à leur charge pour se concentrer dans les compartiments d'enrichissement. Ceux-ci sont placés de façon alternative par rapport aux compartiments de dessalement [24].



**Figure1:** Principe de fonctionnement du traitement des eaux par électrodialyse [24].

### I.3.6. La précipitation chimique

Certains métaux, non complexés, sont précipitables dans une zone donnée du pH, sous forme d'hydroxydes métalliques ou de composés soufrés insolubles. La précipitation des métaux est améliorée par ajout de quelques substances chimiques telles que le sulfure de sodium et l'hydroxyde de fer pour la précipitation du cadmium, les

carbonates pour la précipitation du plomb,....etc. les carboxylates de sodium forment des précipités avec le zinc de façon très sélective et efficace [21].

### **I.3.7. L'extraction par solvant**

L'extraction par solvant consiste à mélanger à une solution aqueuse une certaine quantité d'un solvant non miscible à l'eau, dans le but de faire passer un ou plusieurs solutés de la phase aqueuse dans l'autre phase [25].

Ce procédé présente certains avantages, tels qu'il exige des installations relativement simples, et le traitement ne prend pas beaucoup de temps. Toutefois, les solvants organiques utilisés sont coûteux et ils peuvent être nocifs pour les êtres humains [19]

### **I.3.8. L'adsorption**

En comparaison avec les méthodes ci-dessus, l'application de procédés d'adsorption garantit un rendement relativement élevé ainsi qu'un fonctionnement plus simple [19].

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [22].

**Références bibliographiques :**

- [1] **M.M. Ambursa, U.Z.Faruk, A.Uba, D.M.Sahabi, F.A.Atiku et R.A. Koko**, 2011 «Comparative efficiency of base activated carbon and acid activated carbon for sorption of heavy metals from waste water», J. Chem. Pharm. Res, vol 3(6):p: 732-741
- [2] **K.Bellir, M.B. Lehocine et A-H Meniai.**, 2013 «Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite», Desalination and Water Treatment, p5035-5048
- [3] **T.M. Alslaibi, I.Abustan, M.A Ahmad et A.Abu Foul**, «Comparative studies on the olive stone activated carbon adsorption of  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Cd^{2+}$  from synthetic wastewater», Desalination and Water Treatment, pp:1-12
- [4] **D. Philippe**, 2013« Renaturation des berges de cours d'eau et phytoremédiation », Edition les presses agronomiques de Gembloux
- [5] **C.Astier**, 2010 « Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique ».thèse de doctorat, Université de Limoges
- [6]**H.BOULKRAH**, 2008 « Etude comparative de l'adsorption des ions de plomb sur différents adsorbants », mémoire de magister, université de Skikda
- [7] **L.J.Thenard**, 1836 «Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique », Crochard, Libraire-éditeur, T2, V2
- [8] **R. Garnier**, 2005 « Toxicité du plomb et de ses dérivés », EMC-Toxicologie Pathologie 2, p: 67–88
- [9] **R. Jamshidi Gohari, W.J. Lau, T. Matsuura, E. Halakoo et A.F. Ismail**. 2013 « Adsorptive removal of Pb(II) from aqueous solution by novel PES/HMO ultrafiltration mixed matrix membrane», Separation and Purification Technology 120, p: 59-68
- [10] **S. Kadouche**, 2013 «utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux», thèse de doctorat, université de Tizi-Ouzou
- [11] **S.ARRIS**, 2008 «Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales», thèse de doctorat, université Constantine
- [12] **C.J.Boreiko**, 2010 «OVERVIEW OF HEALTH RISK ASSESSMENTS FOR ZINC», Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A73, p: 166–174



- [13] **M.DARCY**, 1988 «Métallurgie du zinc», techniques de l'ingénieur, m2270
- [14] **J-C. Amiard**, 2011 « Les risques chimiques environnementaux: Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes», édition Lavoisier, p: 96-97.
- [15] **Anju Rani, Anuj Kumar, Ankita Lal et Manu Pant**, 2013 «Cellular mechanisms of cadmium-induced toxicity: a review», International Journal of Environmental Health Research, Vol. 24, No. 4, p: 378–399
- [16] **R. GRUNBERG**, 1976, «Métallurgie extractive du cadmium», techniques de l'ingénieur, m2274
- [17] **N.BABAKHOUYA**, 2010 «Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels», mémoire de magister, université de Boumerdes.
- [18] **J.M.Stellman**, 2000 «Encyclopédie de sécurité et de santé au travail», bureau international du travail. Volume 2, 3ème édition, Genève.
- [19] **J.Y.Choi et D-S.Kim.**, 2002 «adsorption behavior of zinc and cadmium ion on granular activated carbon in singular and binary systems and the influence of nitritotricetic acid as a complexing agent», Journal of environmental science and health, Vol A37, No 9, p 1701–1719.
- [20] **T.V Ardan**, 1986 «Echange d'ions», techniques de l'ingénieur, j2860a.
- [21] **G.Crini, P-M.Bado**, 2007 « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées », presses universitaires de franche-comté.
- [22] Degrémont et la Lyonnaise des Eaux «mémento technique de l'eau» 8ème et 9ème éditions, Lavoisier- technique et documentation, Paris, 1978, 1989
- [23] **J-C BOEGLIN**, «Traitements physico-chimiques de la pollution soluble», Techniques de l'ingénieur, J1271.
- [24] **H. Girault**, 2007 « Electrochimie physique et analytique », presses polytechniques et universitaires Romandes.
- [25] **M.Delcourt, N.Bois et F.Chouai**, 2001 «Équilibres chimiques en solution», De Boeck Université, 1<sup>ère</sup> édition

A decorative red border with a wavy, ribbon-like shape that frames the text.

## **Chapitre II : Généralités sur l'adsorption**

## II. Généralités sur l'adsorption

Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil incontournable pour la purification et la séparation des substances indésirables.

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [1].

### II.1. Définition de l'adsorption

Le procédé d'adsorption, un phénomène de surface, est l'une des méthodes les plus largement utilisées pour l'élimination des polluants. Simple, peu coûteux (par rapport à d'autres procédés de séparation), et sans formation de boue, ce procédé fournit une alternative intéressante pour le traitement des eaux contaminées, en particulier si l'agent d'adsorption est bon marché et ne nécessite pas d'étapes de prétraitement supplémentaires avant son application [2]

D'une manière générale, l'adsorption est un procédé de séparation par lequel certains composants d'une phase sont fixés à la surface d'un adsorbant solide par des liaisons chimiques ou physiques. L'adsorption peut être classée comme physique ou chimique en fonction de la nature des forces mises en jeu [3].

### II.2. Types d'adsorption

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbant et la surface d'adsorption, on distingue [4]:

➤ La physisorption:

C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de van der Waal et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbant et les atomes de la surface de l'adsorbant

La physisorption est caractérisée par : [4]

- La rapidité de l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.
- La réversibilité est relativement facile.

➤ La chimisorption:

Ce type d'adsorption résulte des forces de liaison de nature chimique, ionique, covalente ou par transfert de charge [5]

La chimisorption est une réaction irréversible qui se déroule à la surface de l'adsorbant. Les molécules adsorbées ont une localisation précise sur la surface due à la formation d'une liaison chimique entre la molécule d'adsorbat et un site spécifique sur la surface. L'adsorbat n'est plus libre de migrer sur la surface et ne peut se libérer de celle-ci. Les énergies mises en jeu sont supérieures à 40 kilojoules par moles [6].

L'adsorption chimique est caractérisée par la rupture et la création de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [4].

L'équilibre d'adsorption est atteint très lentement entre la phase adsorbée et le milieu fluide. L'augmentation de la température conduit à l'augmentation de la quantité de matière adsorbée [7].

### II.3. Le mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide ou gaz contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant [8]. Ce processus se déroule en trois étapes [9] (**Fig.2**).

- 1- **Diffusion externe:** elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide [8 et 9].
- 2- **Diffusion interne:** les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est lente.
- 3- **Réaction d'adsorption:** elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide [8 et 9].

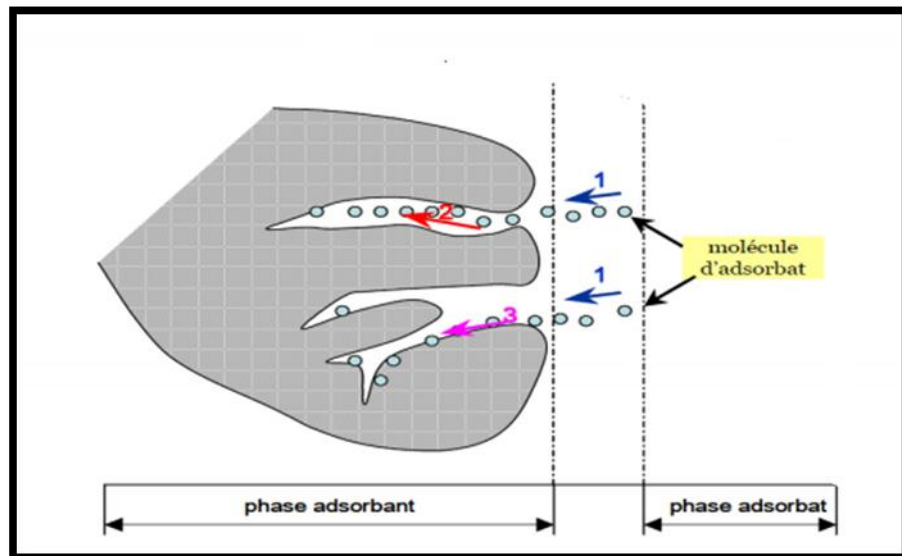


Figure 2: Le mécanisme d'adsorption [9].

#### II.4. Facteurs influençant l'adsorption [2,9 à 11]

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés soit à l'adsorbant, l'adsorbant ou les conditions opératoires.

##### Facteurs liés à l'adsorbant:

- La nature des groupements fonctionnels;
- La surface spécifique;
- La distribution des diamètres des pores;
- La masse de l'adsorbant.

##### Facteurs liés à l'adsorbant:

- La solubilité de l'adsorbant;
- La polarité;
- La masse molaire;
- La taille des particules.

##### Facteurs liés aux conditions opératoires:

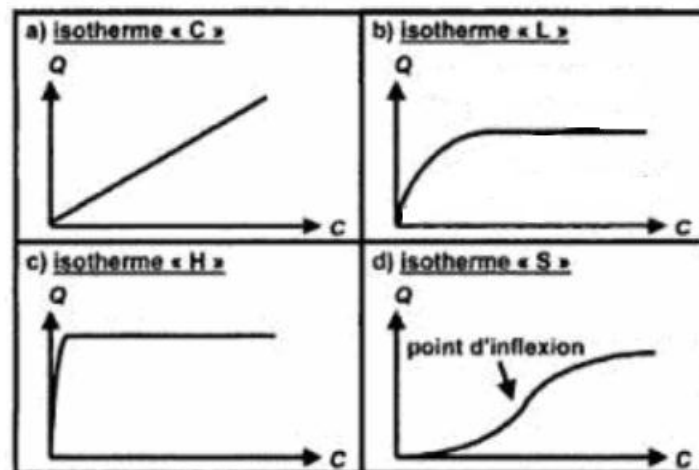
- Le pH;
- La température du milieu ;
- La vitesse d'agitation du milieu réactionnel;
- La compétition entre les espèces présentes dans le milieu;
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant;
- La force ionique;

## II.5. Isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par les isothermes d'équilibre dont le but est d'indiquer la relation entre la concentration à l'équilibre de l'adsorbé ( $C_e$ ) et la quantité adsorbée sur la surface ( $q_e$ ) [12].

Les isothermes d'adsorption traduisent l'existence ou non d'un équilibre dynamique qui s'établit, à température fixe, entre la fraction d'adsorbé fixée à la surface d'adsorbant et la fraction restant libre en solution. La connaissance des isothermes d'adsorption des corps purs permet de déterminer la quantité de produit adsorbé tout comme la sélectivité d'un solide vis-à-vis des composés du mélange. [13]

Giles et al [14] ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide. Quatre principales classes sont à distinguer. Elles sont nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). **La figure 3** illustre la forme de chaque type d'isothermes.



**Figure 3 :** Types des isomères d'adsorption.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [14]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté;
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente;
- L'orientation des molécules à la surface est prise en considération, le cas, par exemple, où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface;

- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

**La classe S:**

Les isothermes de cette classe décrivent la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [14,15]. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. En effet, ils ont une affinité médiocre avec ces surfaces. Mais le peu de composé apolaire qui commence à être adsorbé induit la création d'une surface apolaire pour laquelle les autres molécules du même composé ont davantage d'affinité [16,17 et 18].

**La classe L:**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. [15]. Ces isothermes, dites «Langmuir», sont les plus fréquentes [18].

**La classe H:**

Les isothermes de classe H décrivent une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représentent un cas extrême de la classe L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter le cas où le composé possède une grande affinité pour la phase solide [15]

**La classe C:**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les

molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [17].

### **II.5.1. Modélisation des isothermes d'adsorption**

Dans un système solide-liquide, l'adsorption est le résultat d'un déplacement (un transfert) des molécules de solutés présentes dans la solution, suivi de leur accumulation à la surface du solide [15].

La masse de soluté adsorbé se mesure par la relation: [8]

$$X = (C_0 - C_e) V$$

X:masse de soluté adsorbée (mg).

C<sub>0</sub>:concentration initiale en soluté dans la solution (mg/l).

C<sub>e</sub>: concentration à l'équilibre (finale) dans la solution (mg/l).

V:volume de solution (l).

La quantité adsorbée (q<sub>e</sub>: mg/g) est donnée par la relation suivante :  $q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V$

m est la masse d'adsorbant (g).

A l'équilibre, il y a une distribution définie du soluté entre les phases liquide et solide, qui peut être modélisée. En effet, De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes d'adsorption. Il existe une multitude de modèles dans la littérature, citons par exemple, le modèle de Langmuir, de Freundlich, Dubinin-Redushkevich(DR) et Timkin.

#### **a) Le modèle de Langmuir**

Le physicien américain Irving Langmuir (1881-1957) élabore un modèle d'isotherme basé sur quatre hypothèses:

- L'adsorption est réversible, donc essentiellement physique, et conduit à un équilibre dynamique entre l'espèce libre et les sites occupés ;
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents ;
- L'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins ;
- La surface du solide est uniforme, c'est-à-dire parfaitement plate à l'échelle microscopique. [8,19].



D'après Langmuir, Le phénomène d'adsorption est considéré comme un processus dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté.

L'équation de Langmuir est donnée par [20].

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

$q_e$ : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g).

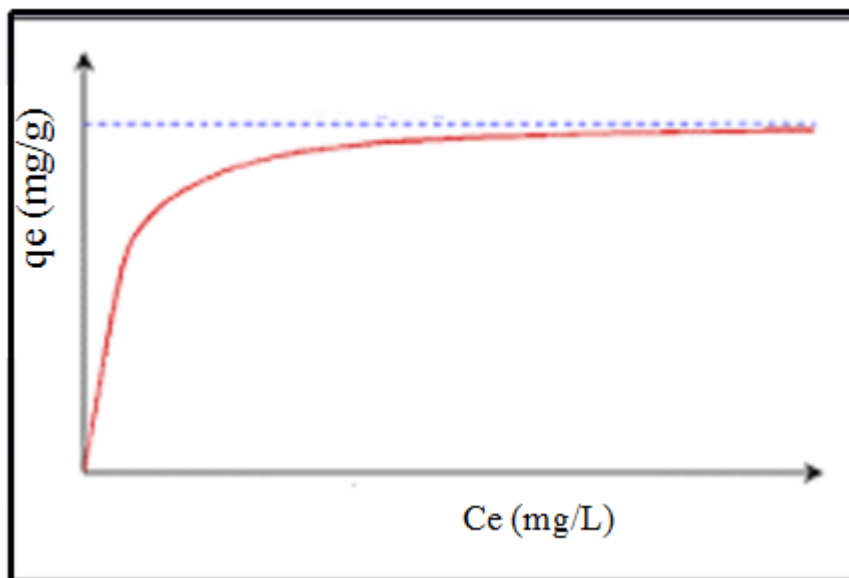
$x$ : masse adsorbée à l'équilibre (mg).

$m$ : masse d'adsorbant (g).

$q_m$ : quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaires de soluté ou  $c'$  est la capacité maximale d'adsorption (mg/g)

$b = K_L$  constante de Langmuir  $b = \frac{k_{adsorption}}{k_{desorption}}$

L'isotherme de Langmuir est la courbe, à température constante, résultant de la représentation de la quantité adsorbée ( $q_e$ ) en fonction de la concentration de la solution en soluté ( $C_e$ )(Fig.4).



**Figure4:** Courbe illustrant le modèle de Langmuir.

Selon Hamdaoui *et al.*, [21]. La linéarisation de l'équation de Langmuir donne lieu à cinq différentes formes (Tab 4):

Tableau 4 : Les différentes formes de l'équation de Langmuir.

Forme	Équation	Tracé
Langmuir-1	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	Le tracé de $\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$ permet de déterminer b et $q_m$
Langmuir-2	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m \cdot b}$	Le tracé de $\frac{C_e}{q_e}$ vs. $C_e$ permet de déterminer b et $q_m$
Langmuir-3	$q_e = -\frac{1}{b} \cdot \frac{q_e}{C_e} + q_m$	Le tracé de $q_e$ vs. $\frac{q_e}{C_e}$ permet de déterminer b et $q_m$
Langmuir-4	$\frac{q_e}{C_e} = -bq_e + bq_m$	Le tracé de $\frac{q_e}{C_e}$ vs. $q_e$ permet de déterminer b et $q_m$
Langmuir-5	$\frac{1}{C_e} = bq_m \frac{1}{q_e} - b$	Le tracé de $\frac{1}{C_e}$ vs. $\frac{1}{q_e}$ permet de déterminer b et $q_m$

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en terme de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre,  $R_L$  qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation,  $R_L$  est défini par l'équation suivante :

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0)$$

$C_0$  est la concentration initiale maximale en corps dissous ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) et  $K_L$  est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ). L'isotherme est défavorable lorsque  $R_L > 1$ , elle est linéaire lorsque  $R_L = 1$ , elle est favorable lorsque  $0 < R_L < 1$  et elle est irréversible lorsque  $R_L = 0$ . La constante de Langmuir  $K_L$  ( $\text{L/mol}$ ) permet de déterminer l'énergie libre molaire de réaction ( $\Delta G$  en  $\text{J.mol}^{-1}$ ) qui représente la différence entre l'état initial du système (adsorbat libre en solution) et l'état final (adsorbat entièrement adsorbé). On utilise la relation :

$$\Delta G = -RT \ln K_L$$

Où R est la constante des gaz parfaits ( $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) et T la température (K). Pour une réaction spontanée, la valeur de  $\Delta G$  est négative (l'énergie décroît au cours de la

réaction). Cette valeur de  $\Delta G$  est souvent utilisée pour indiquer que le processus d'adsorption est favorable et confirme l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant [15]

**b) Modèle de Freundlich**

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation :  $q_e = K_f \cdot (C_e)^{1/n}$

tel que:

$K_f$  et  $n$  : constantes caractéristiques.

$K_f$  (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

$1/n$  : indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

Selon Freundlich, cette équation admet les hypothèses suivantes:

- Adsorption en multicouche ;
- Site d'adsorption énergétiquement hétérogène ;
- Pas de capacité maximale d'adsorption ;
- Interaction adsorbant- adsorbant prise en compte;
- Limitation en milieu dilué; le modèle n'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations.
- Les sites d'adsorption les plus forts vont être occupés les premiers et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites.

L'équation linéaire de Freundlich est donnée par :

$$\ln q_e = \ln(K_f) + (1/n) \cdot \ln(C_e)$$

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , l'ordonnée à l'origine représente  $\ln(K_f)$  et la pente  $(1/n)$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants :

- $1/n=1$  l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n > 1$  l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n < 1$  l'isotherme est concave de type L. (ou de type H pour des valeurs plus faibles, H est un cas extrême du type L)

**c) Modèle de Dubinin-Redushkevich ((DR)**

Les données d'adsorption en phase liquide peuvent également être analysées par l'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R), En dérivant cette équation pour l'adsorption

en phase liquide, la quantité adsorbée correspondant à la concentration en adsorbant est supposée obéir à une fonction gaussienne du potentiel de Polanyi  $\varepsilon$ , [15]

L'isotherme de D-R est plus générale que l'isotherme de Langmuir, car elle ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel constant d'adsorption. L'équation de D-R est

$$\text{donnée par : } q_e = q_m \exp(-\beta\varepsilon^2)$$

$$\text{avec } \varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad [7,22]$$

Tel que:  $q_m$  (mg g<sup>-1</sup>) est la quantité maximale adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.  $\varepsilon$ , potentiel de polanyi. R: constante des gaz parfaits (8.314J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), T: température absolue (K).

$\beta$  : est le coefficient d'affinité, c'est une constante liée à l'énergie d'adsorption par la

$$\text{relation: } E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$$

L'énergie d'adsorption c'est l'énergie nécessaire pour transférer une mole d'adsorbant d'un point infini dans la solution vers la surface de solide [7]. L'énergie d'adsorption est largement utilisée pour l'estimation du type d'adsorption.

Une énergie d'adsorption inférieure à < 8 kJ.mol<sup>-1</sup> signifie que l'adsorption est de type physique. Une énergie comprise entre 8 et 16 kJ.mol<sup>-1</sup> indique un échange chimique d'ion. Si cette énergie d'activation est supérieure à 40 kJ.mol<sup>-1</sup>, l'adsorption est chimique. [7]

La linéarisation de l'équation de D-R s'écrit:  $\ln q_e = \ln q_m - \beta\varepsilon^2$

La courbe  $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$  permet de déterminer les différents paramètres du modèle.

#### d) Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich). [7,15]

L'équation de Temkin est donnée comme suit:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A.C_e)$$

Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e$$

Tel que  $B = \frac{RT}{b}$

$q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) et  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration d'équilibre. En outre, T est la température absolue en K et R la constante des gaz parfaits: (8.314 J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>). La constante B est liée à la chaleur d'adsorption.  $b$  (J/mol) est la constante de l'isotherme de Temkin, elle représente la variation de l'énergie d'adsorption.

## II.6. La cinétique d'adsorption

Afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, l'étude cinétique est indispensable [22].

L'étude de la cinétique d'adsorption repose sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide en fonction du temps.

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption. Nous présentons ci-dessous quelques modèles.

### II.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

L'équation du pseudo premier ordre, dite équation de Lagergren (1898) [7], décrit l'adsorption dans un système solide-liquide [23]. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [15]. Autrement dit, l'adsorption est d'autant plus rapide que le système est

loin de l'équilibre. Ce système peut être décrit par la relation:  $\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$  [7]

Tel que:  $q_e$  (mg/g) : quantité adsorbée à l'équilibre  $q_t$  (mg/g): quantité adsorbée à l'instant t.  $k_1$ : constante de vitesse de Lagergren [7].

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergren:  $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

Le tracé la courbe  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de t permet de déterminer la constante  $K_1$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$

### II.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre

Le modèle du pseudo-second ordre est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation suivante [24]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

Tel que:  $q_e$  (mg/g) : quantité adsorbée à l'équilibre.  $q_t$ (mg/g): quantité adsorbée à l'instant  $t$ .

$K_2$ : constante de vitesse du modèle cinétique du 2<sup>ème</sup> ordre ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  pour le temps et entre 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre: [23]

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

Le tracé la courbe  $\frac{t}{q_t}$  en fonction de  $t$  permet de déterminer la constante  $K_2$  et la

quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$

### II.6.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

En général, n'importe quel processus d'adsorption peut être décrit par trois principales étapes: i. la diffusion de surface. ii. La diffusion intraparticulaire ou dans les pores. iii. L'adsorption à l'intérieur des sites de l'adsorbant. Etant donné que la dernière étape est très rapide, il est supposé qu'elle n'a pas d'influence sur la vitesse d'adsorption et que l'adsorption est contrôlée soit par la diffusion de surface ou la diffusion intraparticulaire. Le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber-Morris a souvent été utilisé pour déterminer si une diffusion intraparticulaire est l'étape limitant la vitesse. L'équation de diffusion intraparticulaire peut être écrite comme suit [7] :

$$q_t = K_{dif} \cdot t^{0.5} + C$$

$k_{dif}$  : la constante de la diffusion intraparticule en ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ).  $C$  : est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

La constante  $k_{dif}$  est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle  $q_t=f(t^{0.5})$ .

La courbe  $q_t=f(t^{0.5})$  devrait être linéaire si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le procédé d'adsorption et si le graphe passe par l'origine, la diffusion

intraparticulaire est la seule étape limitant la vitesse. Il a également été suggéré que dans les cas où la courbe est multilinéaire (plusieurs tronçons de droites sont observés), deux ou plusieurs étapes régissent le processus d'adsorption [7].

L'effet de transfert de masse par diffusion externe (film) est significatif seulement au début du processus. Il est représenté par le premier tronçon de droite, les autres tronçons représentent la diffusion intraparticulaire.

## II.7. Les paramètres thermodynamiques

La compréhension des paramètres thermodynamiques est la condition la plus appropriée pour l'évaluation d'un procédé d'adsorption. Ces paramètres ont été développés sous l'hypothèse que la distribution de l'adsorbat est uniforme à la surface de l'adsorbant [25].

Le procédé d'adsorption est un processus réversible caractérisé par un équilibre thermodynamique entre le soluté en solution et celui adsorbé à la surface du solide.

La constante de cet équilibre ( $K_L$ ) est donnée par la relation:[26]

$$K_D = \frac{C_a}{C_e}$$

Tel que:  $C_a$  est la concentration de soluté adsorbée à l'équilibre.  $C_a = C_0 - C_e$

$C_0$  est la concentration initiale de soluté.

$C_e$  est la concentration de soluté à l'équilibre.

Les paramètres thermodynamiques sont déterminés à partir de la constante d'équilibre ( $K_L$ ), La variation de l'énergie libre ( $\Delta G$ ) nous informe si l'adsorption est un processus spontané ou non spontané, Sa valeur est déduite de la relation:[25, 26]

$$\ln(K_L) = \ln\left(\frac{C_a}{C_e}\right) = -\frac{\Delta G^0}{RT} \rightarrow \Delta G^0 = -RT \cdot \ln(K_L)$$

Où: R est la constante des gaz parfaits ( $R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), K est la température de la solution (K).

L'énergie libre ( $\Delta G$ ) est liée à la variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S$ ) par la relation: [27]

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Ces équations permettent d'obtenir la relation:

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

La courbe représentant la variation de  $K_D$  en fonction de  $1/T$  conduit à aboutir aux valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta S$ . L'enthalpie de sa part informe sur l'exothermicité ou endothermicité du processus d'adsorption et l'entropie de l'autre part informe sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, et donc renseigne sur les interactions entre le soluté et les groupements fonctionnels à la surface du solide.

## II.8. Les différents types d'adsorbants

Les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse développée, ce qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [4].

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles sont les suivants: [4,28]

- **Les zéolithes**

Les zéolithes ne sont pas coûteuses, elles ont une large répartition géographique. L'une des premières applications de la zéolithe naturelle dans l'élimination des métaux lourds de la solution aqueuse remonte à la fin des années 70 [29]. Dans la dernière décennie, on a eu un intérêt croissant dans l'utilisation de zéolithes naturelles comme échangeur de cations dans le traitement des effluents contenant des métaux lourds. L'adsorption sur les particules zéolithiques est un processus complexe en raison de leur structure poreuse, présence d'ions échangeables, les surfaces intérieures et extérieures chargées, l'hétérogénéité minéralogique. [28]

Les zéolithes permettent la séparation des molécules d'un mélange selon leur taille et leur forme, par exemple la séparation des hydrocarbures à chaîne linéaire et à chaîne ramifiée [4].

- **Gels de silice**

Les gels de Silice ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) se présentent sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , dont la taille des pores varie de 20 à 50 Å. Ils s'obtiennent par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium.[4]. Ils sont utilisés pour ôter l'eau de divers gaz, mais aussi, parfois, pour la séparation d'hydrocarbures. [30]



- **Alumines activées**

Les alumines activées disposent d'une surface de 200 à 500 m<sup>2</sup>/g avec des pores de 20 à 140 Å.[4]. Elles sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Elles sont très hydrophile et ont une affinité réelle pour l'eau et sont souvent utilisées pour sécher différents gaz.[30]

- **Argiles**

Parmi les matériaux naturels, l'argile est considérée comme un bon adsorbant suite à son faible coût, sa disponibilité en abondance, et surtout grâce à ses bonnes propriétés d'adsorption. Il existe différents types d'argiles telles que bentonite, argile commune, l'argile réfractaire, terre de Fuller et de kaolinite [2]. On obtient les argiles activées par addition d'eau à certaines qualités d'argiles (bentonite, kaolinite, terre de Fuller,...), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. L'opération est suivie d'un lavage et séchage. Ils sont généralement utilisés pour la décoloration et la purification des huiles minérales.[4]

- **Charbon actif**

Le charbon activé élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les faisant s'accumuler à sa surface, c'est pourquoi une grande surface par unité de volume et une forme poreuse constituent les caractéristiques les plus essentielles d'un charbon actif.

La fixation des impuretés dépend de la grosseur des pores de charbon actif. Ainsi, certaines molécules ne peuvent pas être adsorbées par des pores de trop petites tailles par rapport à leur grosseur. Les qualités d'adsorption du charbon actif sont fonction des matières premières et des procédés d'activation. Ce type d'adsorbant peut être produit à partir de différents matériaux comme le bois, le charbon, les noyaux de fruits [8].

**Références bibliographiques:**

- [1] **S.E.Chitour**, 1992 «Physico chimie des surfaces», Edition OPU.
- [2] **S. Kushwaha H. Soni , V. Ageetha et P. Padmaja** 2013 «An Insight into the production, characterization, and mechanisms of action of low-cost adsorbents for removal of organics from aqueous solution», critical Reviews in Environmental Science and Technology, 43, pp 443–549
- [3] **K.Y. Foo et B. H. Hameed**, 2010 «An overview of dye removal via activated carbon adsorption process» Desalination and Water Treatment 19, pp: 255-274
- [4] **E.Koller**, 2001 «Génie chimique», Edition Dunon
- [5] **B.Gillot**, 2004 « Cinétique et catalyse hétérogènes », Edition Ellipses.
- [6] **G.P Atheba**, 2009 « Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé », thèse de doctorat, Université de Metz
- [7] **K.Bellir, M.B. Lehocine et A-H Meniai.**, 2013 «Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite», Desalination and Water Treatment, p5035-5048
- [8] **C.Cordot**, 1999 «le traitement des eaux», Edition Ellipses
- [9] **N.Yahiaoui**, 2012 « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif », mémoire de magister, université de Tizi Ouzou
- [10] **N.Tazerouti**, 2012 « traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée », mémoire de magister, Université de Boumerdes.
- [11]**N.Bougdah**, 2007 « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », mémoire de magister, université de Skikda
- [12] **H.M. Albishri, H.M. Marwani, M.G. Batterjee et E.M. Soliman** 2013 «Eriochrome Blue Black modified activated carbon as solid phase extractor for removal of Pb(II) ions from water samples», Arabian Journal of Chemistry
- [13] **C.Astier**, 2010 «Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique », thèse de doctorat, université de Limoges
- [14]**C.H Giles et D.Smith**, 1974 «A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm», Journal of Colloid and Interface Science, 47, N° 3

- [15] **N.NAIT MERZOUG**, 2014 «Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques», mémoire de magister, université de Souk-Ahras
- [16] **A.Reffas**, 2010 « Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café», thèse de doctorat, université de Constantine
- [17] **Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot**, 2007 « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées » Presses Univ. Franche-Comté, p122
- [18] **E.GUECHI**, 2013 «Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût », thèse de doctorat, université d'Annaba
- [19] **Claude Friedli**, « Chimie générale pour ingénieur », presses polytechniques et universitaires ROMANDES
- [20] **M.A.P.Cechinel,, S.M. de Souza, A.A de Souza**,2013 «Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone», Journal of Cleaner Production,p1-8
- [21] **O.Hamdaoui et E. Naffrechoux**, 2007 «Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters», Journal of Hazardous Materials 147, p:381–394
- [22] **T.Akar, I.Tosun, Z.Kaynak, E.Ozkara, O.Yeni,E.N.Sahin et S.T.Akar.**, 2009 «An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace», Journal of Hazardous Materials 166, p: 1217–1225
- [23]**M.R. Lasheen, I.Y. El-Sherif, D.Y. Sabry, S.T. El-Wakeel et M.F. El-Shahat.**, 2013 «Removal of heavy metals from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes: equilibrium, isotherms, and kinetics», Desalination and Water Treatment,1-10
- [24] **M.Kessoum**, « Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif », Université d'Orléans
- [25] **A.M.Aljeboree, A.F. Alkaim, A.H. Al-Dujaili.**, 2014 « Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamics of crystal violet dye on coconut huskbased activated carbon», Desalination and Water Treatment,p: 1-12

- [26] **Z.Belala, M.Jeguirim, M.Belhachemi, F.Addoun, G.Trouvé**, 2011 «Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies», *desalination*, p: 80-87.
- [27] **L.Huang, M.Wang, C.Shi, J.Huang, B.Zhang**, 2013 «Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on activated carbon prepared from lignin with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation», *desalination and water treatment*, p:1-10.
- [28] **M. Minceva, R. Fajgar, L. Markovska, V.Meshko**, 2008 «Comparative Study of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> Removal From Water Solution Using Natural Clinoptilolitic Zeolite and Commercial Granulated Activated Carbon. Equilibrium of Adsorption», *Separation Science and Technology*, 43, p: 2117–2143
- [29] **M.BHafez.**, 1978 «Fixation mechanism between zeolite and some radioactive elements», *Journal. Radioanal. Chem.*, 47:115
- [30] **J.L.Humphrey**, 1997 « procédés de séparation », édition DUNON



**Chapitre III :  
Généralités sur le charbon actif**

### **III. Généralité sur le charbon actif**

Le charbon actif (CA) également appelé « charbon activé » est un matériau carboné qui peut se présenter sous forme granulaire ou pulvérulente. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière laissant des interstices entre eux. L'espace libre entre ces feuillets est à l'origine d'une porosité importante. Néanmoins, bien que le carbone soit l'élément majoritaire du CA, il peut également contenir des quantités variables d'oxygène et d'hydrogène mais également des traces d'hétéroatomes (chlore, phosphore, soufre) [1].

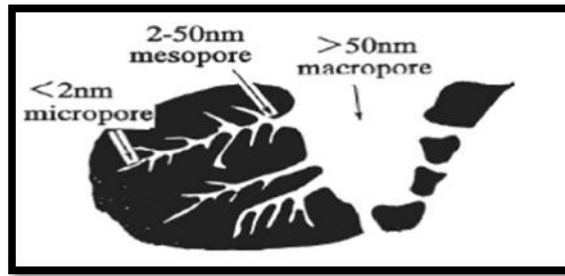
Le charbon actif fait partie d'une gamme de substances présentant une très grande porosité et une surface spécifique importante de l'ordre de 500 à 1500m<sup>2</sup> par gramme de charbon. Ces qualités lui confèrent un grand pouvoir d'adsorption [2]. Il a été avéré être l'adsorbant le plus préféré pour l'élimination de divers polluants organiques et inorganiques dissous dans les milieux aqueux ou gazeux[3]. Ceci est dû à son volume microporeux élevé, sa grande surface spécifique, la répartition favorable de la taille de ses pores et sa capacité d'adsorption rapide [4].

Le charbon actif a tout d'abord été utilisé pour améliorer les qualités organoleptiques d'une eau en éliminant les matières organiques responsables de goûts, d'odeurs et de couleur. Avec l'accroissement de la pollution, son emploi s'est étendu à l'élimination de nombreux polluants et micropolluants tels que les phénols, les hydrocarbures, les pesticides, les détergents, et même certains métaux lourds [5].

Malgré son utilisation répandue dans les processus d'adsorption, le plus grand obstacle de son application par les industries est lié à son coût prohibitif. Ces dernières années, toutefois, il a eu un intérêt croissant dans la production de charbon actif à partir de différents précurseurs tels que les sous-produits agricoles et des déchets résiduels. En fait, tout matériau pas cher à haute teneur en carbone et contenant une faible teneur en éléments inorganiques peut être utilisée en tant que matière première pour la production du charbon actif. Les sous-produits agricoles se sont avérés être des matières premières prometteuses pour la production de charbons actifs en raison de leur disponibilité à un faible prix [4].

Les pores du CA sont conventionnellement classés en trois catégories selon leur taille : les micropores, les mésopores et les macropores. Les micropores sont de quelques dizaines d'Angströms de diamètre (<20Å°), les mésopores ont des diamètres compris

entre 20Å° et 500Å°, tandis que les macropores peuvent atteindre 1000 Å° [6,7]. La figure suivante montre la distribution poreuse des charbons actifs.



**Figure 5 :** Structure des pores du charbon actif [7].

Les caractéristiques des trois types de pores sont données sur **le tableau 1**.

**Tableau 5 :** Caractéristiques des pores d'un charbon actif.

Pores	Diamètre (nm)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
Macropores	Supérieur à 50	0.2-0.8
Mésopores	Compris entre 2-50	0.02-0.1
Micropores	Inférieure à 2	0.2-0.6

Les macropores agissent comme un agent de transport permettant aux molécules adsorbées d'atteindre les pores de plus petite taille situés à l'intérieur de la particule carbonée. Si les macropores ne sont pas importants quant à leur capacité à adsorber en grande quantité, ils interviennent de façon très importante sur la vitesse de diffusion vers les mésopores et l'adsorption de grosses molécules (bleu de méthylène, EDTA...etc.).

Les micropores constituent la plus grande part de la surface intérieure et, de ce fait, la plupart d'adsorption y est réalisée. On considère qu'au moins la majeure partie de la surface active d'un charbon est microporeuse.

Les mésopores agissent comme intermédiaires entre les macropores et les pores de petites tailles. Ils interviennent aussi dans le mécanisme d'adsorption pour les molécules.

Le charbon actif est préparé à partir d'une large gamme de matériaux tels que les coquillages, le bois [8], les noyaux d'abricot [9,10], les noyaux de datte [11], les noyaux d'olive. [12,13].

La grande gamme des précurseurs explique les différentes structures physico-chimiques des charbons actifs préparés. La connaissance de la composition des matériaux végétaux permet la compréhension des différences existant entre les divers charbons actifs.

### III.1. Composition chimique des matériaux végétaux

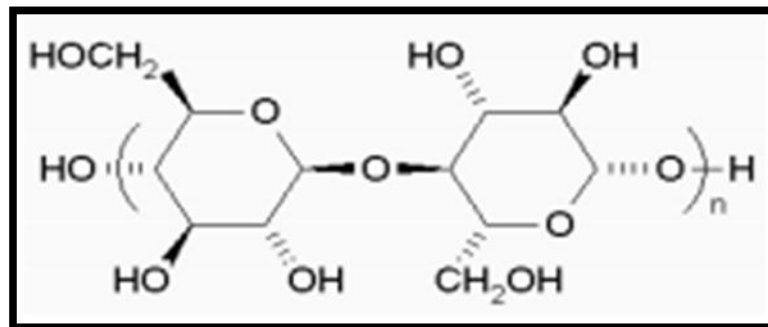
Une paroi cellulaire végétale est constituée essentiellement de trois composants: la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [14].

#### La cellulose

La cellulose est le constituant le plus abondant des parois des cellules des matériaux végétaux, en effet, ce polymère de glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) constitue la structure principale des végétaux [6] puisqu'elle occupe 40 à 60% de la biomasse lignocellulosique [15]. Certains matériaux végétaux contiennent plus de 60% de cellulose dans leur structure : le coton 90% et le lin 80% [16].

L'histoire des matériaux cellulosiques est ancienne. Plusieurs civilisations utilisaient la cellulose du coton pour en faire des étoffes dès 600 av. J.-C. Le coton a d'abord été tissé en Inde, en perse, en Chine et au Japon. Vers 4000 av. J. -C, les égyptiens utilisaient le papyrus, une plante à fibres cellulosiques longues, pour la première production du papier [16].

La cellulose est une structure polymérique linéaire de formule chimique  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Elle est composée de résidus de glucose (entre 300 et 3000) liés par des liaisons  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) glucosidiques (**Fig. 6**) [17].

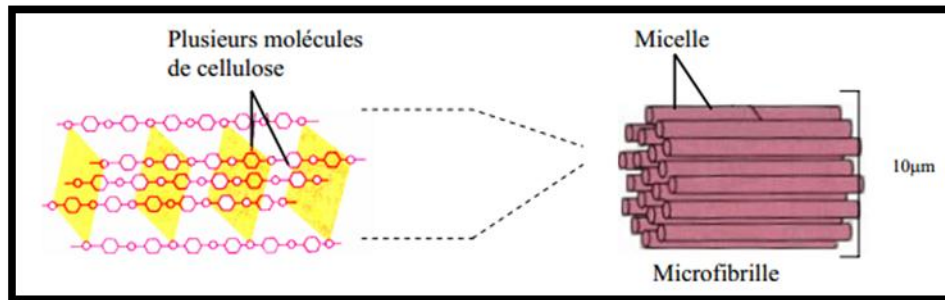


**Figure 6:** Représentation schématique d'une liaison  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) de glucose [17].

En formant des liaisons d'hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires entre les groupements OH au sein de la même chaîne de cellulose et les chaînes de cellulose voisines, les chaînes ont tendance à être disposées parallèlement et forment une supramoléculaire de structure cristalline.



A cause de cette orientation, la conformation de la structure globale est sous une forme linéaire. Plusieurs molécules de cellulose se regroupent en paquets et l'on obtient des structures appelées «micelles». Les micelles vont se grouper de façon parallèle et sont liées transversalement par des liaisons hydrogène pour former les « microfibrilles » de quelques microns de diamètre [17] (**Fig.7**).



**Figure 7:** Structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes.

Plusieurs molécules de cellulose forment des micelles regroupées en microfibrilles [17]. La cellulose est insoluble dans la plupart des solvants. La modification chimique de la cellulose est une technique prometteuse permettant la modification de ses propriétés physiques et chimiques afin d'améliorer la propriété d'adsorption et d'éliminer différents polluants [4].

### L'hémicellulose

Les hémicelluloses sont une classe de polysaccharides hétérogènes plus ou moins ramifiés [18]. Elles sont constituées d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylane, liés par des liaisons  $\beta(1\rightarrow4)$  glucosidiques [17]. Deuxième polysaccharide le plus abondant après la cellulose, les chaînes polymériques de l'hémicellulose ont des branches courtes et sont amorphes. En raison de la morphologie amorphe, l'hémicellulose est partiellement soluble ou gonflable dans l'eau [4].

La valorisation des hémicelluloses est en plein essor. Citons par exemple la synthèse de matériaux filmogènes [18]. L'hémicellulose est liée à la cellulose par des liaisons hydrogène situées à la surface des microfibrilles [17].

### La lignine

La lignine est un composant majeur des végétaux. Elle constitue le polymère aromatique phénolique le plus abondant dans la nature [4], sa proportion varie en fonction de l'espèce variétale [18]. Son rôle principal est de cimenter les fibres de la cellulose. Elle permet aussi d'assurer la force et l'étanchéité du système conducteur

d'eau des racines vers les feuilles. La lignine protège également la plante contre la dégradation [4].

La lignine est un biopolymère complexe de structure tridimensionnelle variable. Elle est composée des dérivés phénolpropanes, molécules disposant de 9 atomes de carbone. Elle est parfois qualifiée de squelette phénylpropanique des plantes [19]

Contrairement à d'autres polymères végétaux, tels que la cellulose, pour lesquels une formule structurale générale existe, la structure des lignines ne peut pas être définie de manière claire par la répétition d'unités caractéristiques car elles sont liées entre elles de façon multiple et en fonction de l'espèce variétale [18]. Les lignines sont très résistantes à de nombreux agents chimiques et biochimiques; cependant, elles sont difficiles à extraire et les lignines extraites ont des structures souvent différentes des lignines présentes à l'état naturel (protolignines).

De plus, leur grande hétérogénéité de structure en fait un polymère abondant peu valorisé.

Les lignines sont utilisées comme additifs dans des matériaux adhésifs. La principale valorisation de la lignine, possédant un pouvoir calorifique élevé, reste la combustion.

### **III.2. Formes et structure du charbon actif**

#### **III.2.1. Formes du charbon actif**

On distingue deux formes de charbon actif: en poudre et en grain [2, 5].

##### **Le charbon actif en poudre (CAP)**

Le CAP est un réactif pulvérulent de granulométrie très fine de 10 à 50  $\mu\text{m}$ . sa masse volumique varie suivant la fluidisation et le tassement du matériau, elle varie entre 200 et 600  $\text{Kg.m}^{-3}$ [2].

La mise en œuvre du CAP est simple et nécessite des coûts d'investissement assez faibles. Toutefois, son utilisation de façon continue et à des taux importants ( $> 20 \text{ g.m}^{-3}$ ) peut entraîner des coûts d'exploitation élevés. Il est donc surtout utilisé pour lutter contre des pollutions légères et/ou de courte durée. Néanmoins, il représente un traitement de sécurité appréciable pour faire face à une pollution accidentelle. [5]

##### **Le charbon actif en grains (CAG)**

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique, est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG. Les pesticides et les composés sapides sont les principaux micropolluants organiques [2].

Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en grain (CAG). Sa cinétique d'adsorption est très rapide. [2] mais le charbon actif en grain est

généralement le plus préféré car il peut être facilement séparé de l'eau après utilisation [8].

### **III.2.2. Structure et nature chimique de la surface des charbons activés**

La structure et la nature chimique d'un charbon activé évoluent au long des processus de carbonisation et d'activation. Cette évolution est liée à plusieurs facteurs, entre autres la nature du précurseur utilisé, le mode et la température d'activation choisis [20]. En effet, Tang et Bacon [21] ont montré que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine subissent une décomposition thermique dans un domaine de températures bien défini.

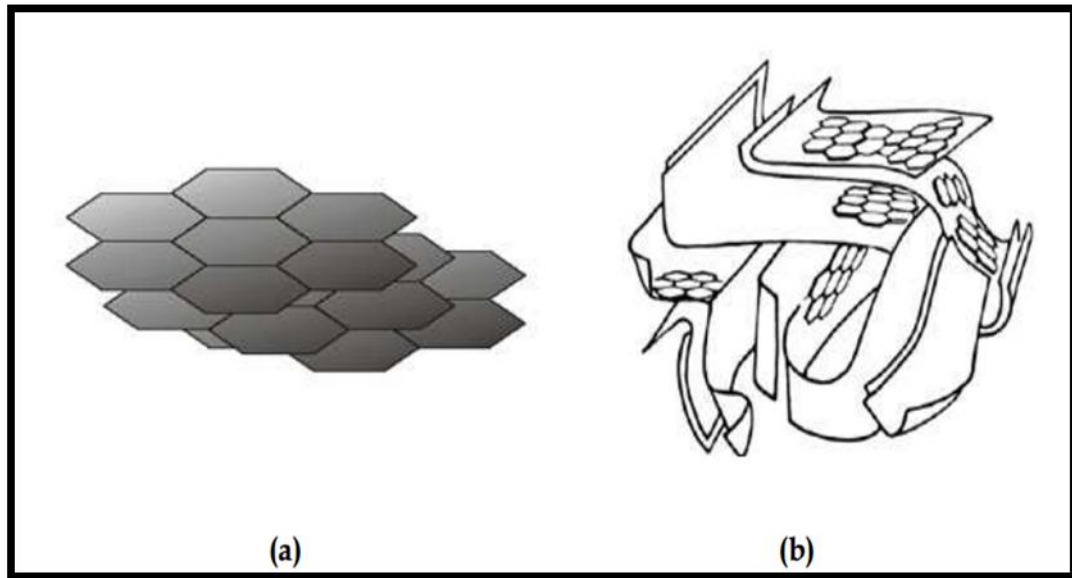
Avec l'utilisation de techniques telles que la spectroscopie d'absorption, la diffraction de rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique, l'étude de l'évolution des gaz pendant la décomposition thermique, ces auteurs ont expliqué le mécanisme de conversion de la cellulose en carbone. Ce mécanisme consiste en quatre étapes successives: (a), la désorption de l'eau adsorbée à partir de 150°C; (b), la perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300°C; (c), la rupture des chaînes ou dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-C entre 240 et 400°C; et finalement, (d), l'aromatization à partir de 400°C, qui aboutit à la formation des couches de type graphitique.

Les processus de polymérisation et de polycondensation conduisent à une augmentation de la teneur en carbone sous la forme de cycles aromatiques condensés. La montée de température facilite le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure poreuse [17].

La surface du charbon actif est caractérisée par la présence de sites oxygénés et de sites aminés. Le traitement chimique du charbon enrichit sa surface en d'autres groupements fonctionnels. Les sites oxygénés sont formés quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants ou lorsqu'il se contacte spontanément avec de l'air ambiant lors de sa fabrication [21]. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface: acides, basiques et neutres.

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides [Ph-(C=O-O-O=C)], éthers (Ph(-O-)Ph'), quinones (O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph'). Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface.

En poursuivant le chauffage, la structure devient de plus en plus poreuse, ce qui provoque une pression sur les parois des différents pores et par conséquent une diminution de leur volume. Au-delà de 1000°C, on aboutit à une structure cristalline de type graphitique [21], composée de graphènes (Figure a), et appelé Unités Structurales de Base (USB). L'espace libre entre ces feuillettes constitue la microporosité du matériau [22].



**Figure 8:** Représentation d'un modèle d'USB(a) et d'une microstructure de charbon actif (b) [22].

Les caractéristiques de la surface du charbon actif affectent sa capacité adsorptive. Leur connaissance permet de comprendre l'adsorption de certains composés présents en solution aqueuse. Outre les groupements oxygénés issus du traitement d'activation, la structure de nombreux charbons actifs compte d'autres éléments (calcium, magnésium, sodium...), résidus du matériau précurseur, qui n'ont pas été éliminés lors des phases de préparation du charbon actif.

### III.3. Fabrication du charbon actif

Le choix de l'adsorbant adéquat pour effectuer une séparation des polluants dépend notamment de sa surface spécifique, de sa porosité et de la composition chimique à sa surface. Le développement des propriétés de l'adsorbat dépend entre autre de la matière première utilisée ainsi que son mode de fabrication.

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée et une porosité également très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et des eaux résiduaires industrielles. D'ailleurs, le charbon actif est

le plus ancien adsorbant fabriqué industriellement. Il peut être obtenu à partir d'un très grand nombre de matériaux contenant du carbone organique, d'origine végétale, animale, ou minérale, après un traitement convenable.

Généralement, il y'a deux étapes pour la préparation du charbon actif: la première étape est la carbonisation du précurseur, la deuxième consiste en l'activation du solide produit après carbonisation [23].

- **La carbonisation du précurseur**

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées: Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures inférieures à 800°C [24]. Elle permet l'élimination d'une partie des hétéro-éléments (oxygène, hydrogène et azote) sous forme de gaz, ainsi que la formation préliminaire d'une structure poreuse (surface spécifique d'environ 10m<sup>2</sup>/g) [25].

La température de carbonisation, la vitesse de chauffe et le temps de carbonisation sont les principaux paramètres de fonctionnement impliqués dans le processus de carbonisation. Cette étape permet la conversion du solide [10].

La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation [25].

- **L'activation**

L'activation consiste à développer la structure poreuse et créer les fonctions de surfaces généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées.

On distingue deux différents procédés d'activation du charbon actif: physique et chimique [3].

L'activation physique consiste en la carbonisation du précurseur suivie d'une activation du produit de carbonisation en présence d'agents d'activation tels que le dioxyde de carbone ou de la vapeur. L'activation chimique, d'autre part, consiste en la carbonisation du précurseur en présence d'agents chimiques [3]

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres [24]. Elle s'effectue entre 600°C et 1000°C, sous atmosphère oxydante (dioxyde de carbone, vapeur d'eau ou un mélange des deux [26]) la structure poreuse du charbon actif obtenu peut différer en fonction du gaz oxydant utilisé. En effet, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges. Un mélange d'eau et de dioxyde de carbone est souvent utilisé [27].

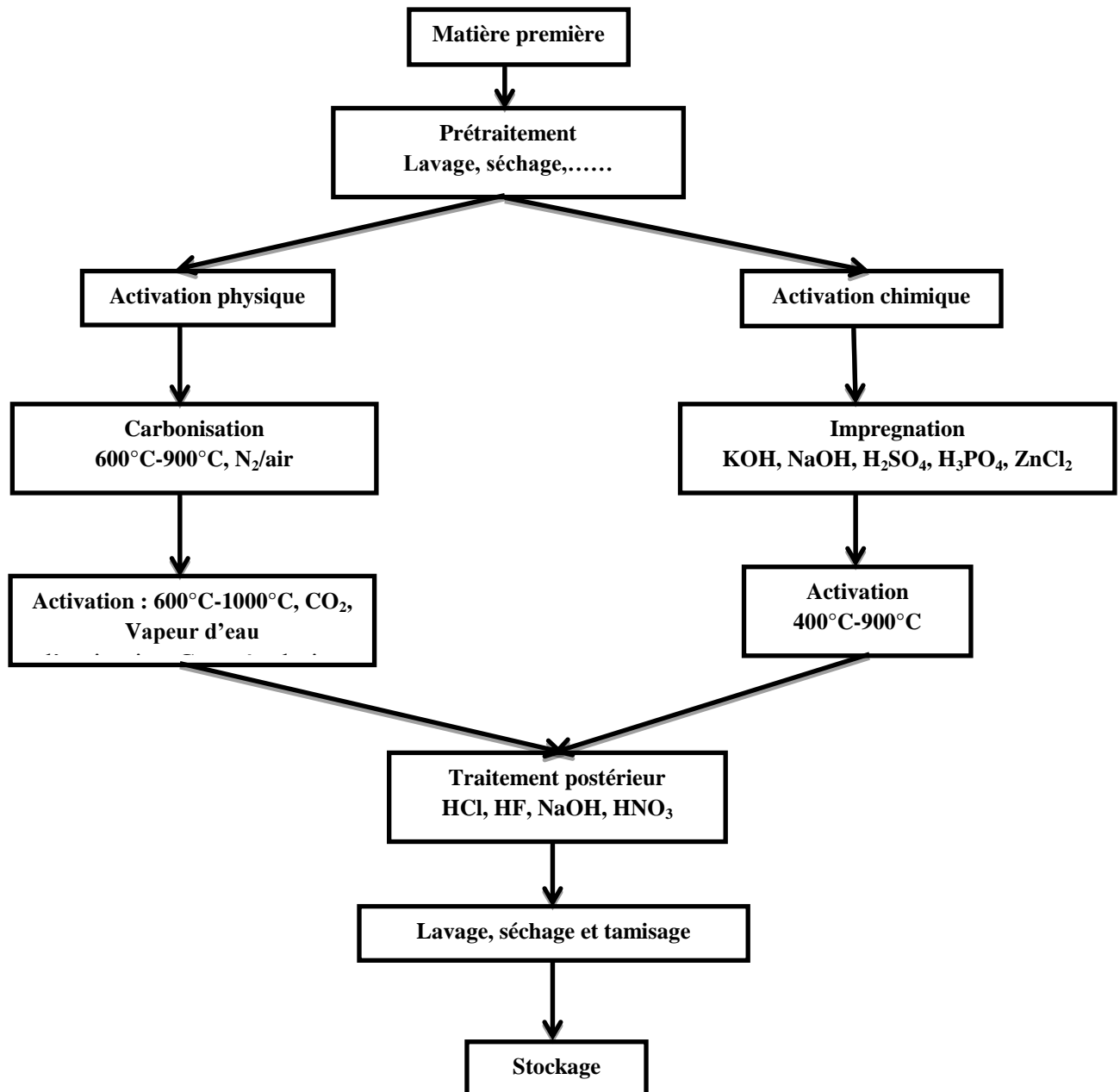
L'avantage de l'activation physique réside dans le fait d'éviter l'incorporation des impuretés venant des agents d'activation [26].

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue à des températures relativement faibles (entre 400°C et 900°C) après imprégnation du précurseur par un agent activant qui peut être un acide de Lewis ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,...), l'acide phosphorique, l'acide sulfurique ou même des carbonates de métaux alcalins ( $K_2CO_3$ ,...). On utilise également des agents basiques tels que la soude (NaOH) et la potasse (KOH) [27].

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispersée: les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, des conditions de réaction et de la température pendant cette étape [24].

Les avantages de l'activation chimique par rapport à l'activation physique sont sa simplicité, son taux d'activation plus important [28] la réduction de la température et du temps de traitement. De plus, le charbon actif obtenu par l'activation chimique possède une surface spécifique et une microporosité bien développée [29]. Cependant, les produits chimiques utilisés dans l'activation chimique sont nuisibles et ils sont dans la plupart plus coûteux et plus corrosifs que les oxydants utilisés dans l'activation physique [30].

Le processus de production du charbon actif à partir de la matière végétale est résumé sur le diagramme suivant [4] (**Fig.9**).



**Figure 9:** Le processus de production du charbon actif à partir de la matière végétale.

### III.3.1. Influence des conditions opératoires sur la préparation du charbon actif

La préparation du charbon actif est influencée par divers paramètres à savoir la température de carbonisation, le temps de carbonisation, le taux d'impregnation [31], la taille des particules du précurseur [32], la vitesse de chauffe et l'agent d'activation utilisé.

#### 1. La température de carbonisation

Ce paramètre a un grand effet sur les caractéristiques du charbon actif obtenu car la plupart des réactions menant à la formation de la structure poreuse du charbon actif se déroule durant la carbonisation [24,25].

L'application de la température accélère la dégradation thermique ce qui conduit au développement des pores et à l'augmentation de la surface spécifique [4].

Une faible température de carbonisation conduit à un charbon actif de faible porosité puisqu'elle ne permet pas l'élimination de toutes les matières volatiles, par contre une température trop élevée peut provoquer une décomposition du squelette carboné et engendre ainsi une faible surface spécifique.

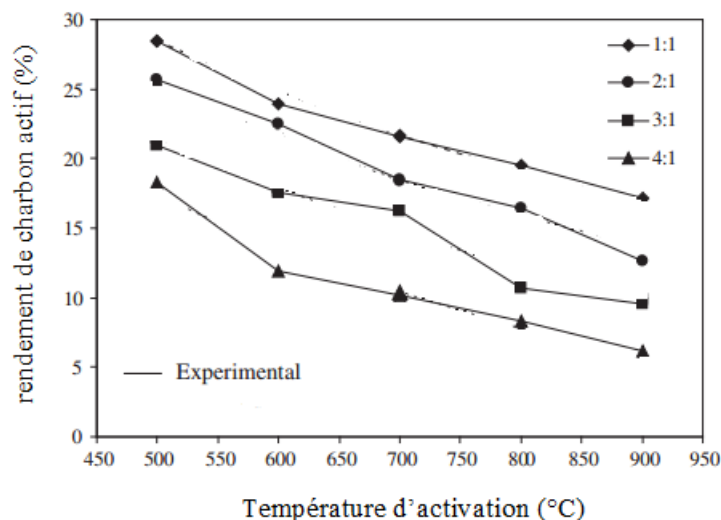
Plusieurs travaux de recherches ont étudiés l'influence de ce paramètre sur la surface spécifique du charbon actif.

## 2. Le taux d'imprégnation

Le taux d'imprégnation est défini comme étant le rapport en masse de l'agent d'activation et du précurseur [33].

L'influence de ce paramètre sur les caractéristiques du charbon actif a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches.

D.Angin [31] a démontré lors d'une étude sur la caractérisation du charbon actif préparé par activation chimique avec  $ZnCl_2$  que l'augmentation du taux d'imprégnation de 1:1 à 4:1 à une température de carbonisation fixe conduit à une diminution de rendement du charbon actif (rendement de charbon actif=(poids final/poids initial)\*100). L'augmentation du taux et de la température d'activation augmente l'élimination des matières volatiles et de l'humidité de l'échantillon et donc diminue le rendement de charbon actif produit [31] comme le montre **la figure 10**.



**Figure10** : Effet de la température et du taux d'activation sur le rendement de charbon actif [31].

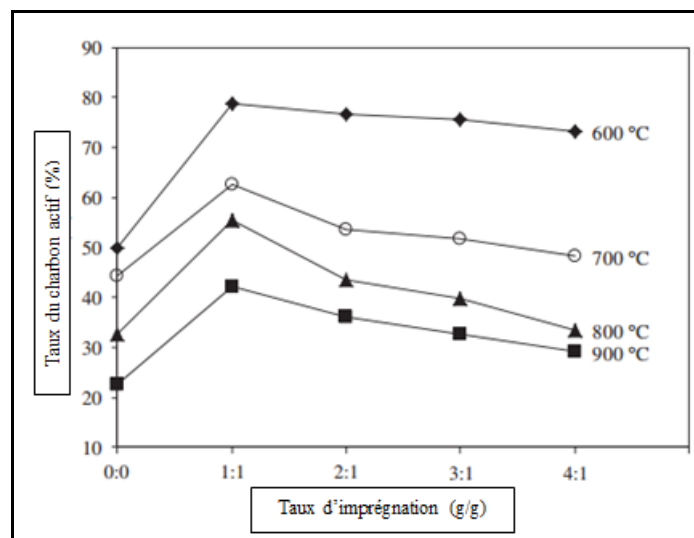


Dans un autre travail, les mêmes auteurs [34] ont varié le taux d'activation de 1:1 à 1:4 et la température d'activation de 600 à 900°C. **La figure 11** montre la variation du rendement de charbon actif en fonction de la température et de taux d'activation.

Les résultats montrent que les deux paramètres ont un effet significatif sur les caractéristiques du charbon actif préparé. En augmentant la température de 600 à 900°C, le rendement du charbon a diminué de 75.71% jusqu'à 42.2% pour le taux d'imprégnation de 1:1. Il est passé de 76.65% à 36.10% pour 2:1. Il a également diminué de 75.71% à 32.52% pour 3:1. Et pour le rapport 4:1, le rendement du charbon actif est passé de 73.24% à 29.06.

La plus forte baisse dans le rendement de charbon s'est produite dans la plage de température de 600 à 700°C, suivi par le domaine de température de 700 à 800 °C. Cela est dû à la grande quantité initiale de produits volatils qui peuvent être facilement libéré lorsque la température augmente.

Il a également été observé que les rendements en charbon actif sont supérieurs à ceux préparés par le même précurseur mais sans imprégnation. L'activation sans imprégnation dans le  $ZnCl_2$  a abouti à des rendements relativement faibles de charbon actifs de l'ordre de 22,48 à 49,87 %. Un grand nombre d'atomes de carbone a été retiré sous forme de  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  et du goudron. L'agent d'activation à l'intérieur de particules produit un effet déshydratant sur les composants déjà transformés au cours du traitement thermique. Il est très possible que les réactions de réticulation sont majoritaires dans cette étape avec la réduction subséquente de la sortie de matières volatiles, conduisant à des rendements de charbon actif élevés [34].



**Figure 11:** Effet de la température et de taux d'activation sur le rendement de charbon actif [34]

### 3. Le temps de carbonisation

Le temps de carbonisation est le temps pendant lequel le matériau est maintenu à la température finale de carbonisation.

M.J Martin et all [35] dans leur travail de recherche sur la production du charbon actif à partir des boues biodégradables activées chimiquement par  $ZnCl_2$  et  $H_2SO_4$  ont étudié l'effet de la température de carbonisation, du taux d'imprégnation et de temps d'activation sur les caractéristiques du charbon actif. En variant la température de carbonisation entre 500 et 700°C, le taux d'imprégnation entre 1 :1 et 2 :1, et le temps d'activation entre 30 et 60 min, Ils ont montré que la meilleure surface spécifique (257m<sup>2</sup>/g) a été obtenue par activation avec du  $H_2SO_4$  à une température de 500°C, un taux d'imprégnation de 1:1 et un temps d'activation de 60min

### 4. L'agent d'activation

Un des paramètres les plus importants déterminant de la surface spécifique et de la distribution des pores du charbon actif est la nature du produit chimique mélangé avec le précurseur durant l'imprégnation [36].

Les produits chimiques incorporés à l'intérieur des particules du précurseur réagissent avec les produits résultants de la décomposition thermique du précurseur, ce qui réduit l'évolution des matières volatiles et inhibe le rétrécissement des particules. Une fois le produit chimique éliminé, une porosité intéressante est formée [36].

Z. Merzougiet *al.*, [36], dans leur travail de recherche et dans le but de l'étude de l'effet de la nature de l'agent activant sur la surface spécifique et la porosité du charbon actif, ont préparé quatre différents charbons à base des noyaux de date, un premier charbon est carbonisé sans être traité par aucun produit chimique (EC). Les trois autres sont activés chimiquement par  $ZnCl_2$  (EZ), KOH (EK) ou  $H_3PO_4$  (EP).

Les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau6**.

**Tableau 6:** Influence de la nature de l'agent activant sur la surface spécifique et la porosité du charbon actif [36].

Echantillon	SS (m/g)	V <sub>mico</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>macr</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>tot</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
EC	640	0.45	0.08	0.12	0.65
EZ	882	0.59	0.09	0.38	1.06
EK	1032	0.56	0.31	0.34	1.21
EP	700	0.49	0.35	0.36	1.20

L'activation chimique des noyaux de datte par  $ZnCl_2$  produit un charbon actif avec le volume microporeux le plus important ( $0.59\text{cm}^3/\text{g}$ ).

Il est à noter également que l'activation avec le KOH et  $H_3PO_4$  conduit à la production de charbon actif avec un volume mésoporeux plus important par rapport à celui obtenu par activation avec de  $ZnCl_2$ [36]

De la même manière, N.Bouchemal et al [37] ont montré que le  $ZnCl_2$  développe une meilleure microporosité, Ce qui permet l'obtention des charbons actifs de nature microporeuse. La taille de la molécule de  $ZnCl_2$  et de ses hydrates explique l'uniformité et les petites dimensions des micropores ainsi formés [37]. Ce n'est pas le cas de  $H_3PO_4$ , qui, par son agressivité, contribue à dégrader la structure du dérivé lignocellulosique, et occupe un volume substantiel. Après extraction de l'acide par lavage, les pores vides apparaissent plus larges, ce qui explique développement d'une mésoporosité plutôt qu'une microporosité. [37]

#### **5. La taille des particules**

La taille des particules a un effet direct sur les propriétés physiques du charbon actif produit. Les échantillons dont les particules sont petites ont des surfaces spécifiques et des volumes microporeux plus importants suite à la surface importante des petites particules par rapport aux grandes [4]. La grande taille des particules conduit à une élimination minable des matières volatiles et à une faible vitesse de réaction et donc à une surface spécifique faible.

#### **6. La vitesse de chauffe**

Les vitesses de chauffage élevées conduisent à une élimination rapide des matières volatiles et en grande quantité, ce qui provoque une pression élevée à l'intérieur du matériau et par la suite une expulsion brutale des gaz produits, ce qui forme d'une structure macroporeuse caractérisée par une faible surface spécifique. En contrario, une faible vitesse de chauffe augmente le temps de séjour des matières volatiles dans le matériau favorisant ainsi leur repolymérisation au contact du carbonisât. Le solide formé présente donc des pores de très faibles diamètres [15].

### **III.4. Utilisation du charbon actif**

Les charbons actifs sont des adsorbants des efficaces, ils sont largement utilisés pour l'élimination des odeurs indésirables, des couleurs, des goûts, et d'autres impuretés organiques et inorganiques provenant des eaux usées domestiques et industrielles. Ils sont également utiles pour la récupération des solvants et des résidus des industries chimiques, et pharmaceutiques; dans le contrôle de la pollution de l'air des gaz

d'échappement industriels et de l'automobile; dans la purification de nombreux produits alimentaires chimique; et dans une variété d'applications en phase gazeuse. Ils sont de plus en plus utilisés dans le domaine de l'hydrométallurgie pour la récupération de l'or, d'argent et d'autres métaux. Ils sont également bien connus pour leurs applications en médecine pour l'élimination des toxines [34,38].

#### **A. L'adsorption en phase gazeuse**

Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés pour le contrôle de la pollution de l'air, il peut traiter efficacement le gaz industriel. Il peut également être utilisé pour la séparation de divers gaz et dans les procédés de purification, en raison de ses propriétés distingués tels que son volume poreux important, sa structure interne développée.

Une des applications importantes de ces matériaux poreux en protection de l'environnement est l'élimination de gaz polluants tels que les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ), le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), et le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ).

#### **B. L'adsorption en phase liquide**

L'adsorption en phase liquide des composés organiques et non organiques représente l'application la plus importante du charbon actif. En effet, plus que la moitié de la production mondiale du charbon actif est dédiée aux traitements d'adsorption en phase liquide. Le traitement des eaux usées et des eaux souterraines contaminées en utilisant le charbon actif est devenu la piste la plus exploitée afin d'affronter la pénurie d'eau propre et potable.

Le charbon actif est utilisé pour l'élimination des phénols, des colorants, des métaux lourds et des pesticides présents dans les solutions aqueuses [38].

### **III.5. Le charbon actif à partir du jujube**

- Le jujube

Le jujube, nommé scientifiquement, *Ziziphus*, et couramment connu sous le nom de « Ber » en Inde et en Pakistan [39], et « Sedra » en Afrique du nord [40]. Il appartient à la famille des Rhamnacées [39,40]. La famille des Rhamnacées est une famille des plantes dicotylédones qui comprend 900 espèces auprès de 58 genres. Ce sont des arbres, des arbustes, des lianes ou des plantes herbacées [41].

Le jujubier est peu exigeant en eau. Cet arbrisseau a une croissance très lente et commence à porter des fruits vers l'âge de 4 ans. Ils peuvent continuer à paraître vers 20

à 25 ans. Les fruits sont cueillis parfaitement murs en septembre-octobre. C'est la période au cours de laquelle ils se détachent facilement.

Il existe environ 122 espèces de ce genre. Notre étude porte sur la valorisation du *Zizyphus lotus* L.

- Le *Zizyphus lotus* L. appelé également jujubier des Lotophages ou jujubier de Berbérie. Il pousse sur les rives sud de la Méditerranée jusqu'en Afghanistan.

Il est issu de la famille des Rhamnacées. C'est un arbrisseau sous forme de buisson ne dépassant pas 2,5 m à rameaux flexueux, très épineux, gris blanc poussant en zigzag. Les feuilles sont petites courtes, et ovales plus au moins elliptiques de 1 à 2 cm de longueurs et de 7 mm de largeur. Elles sont moins deux fois plus longues que larges, à marges fortement dentées. Elles sont lisses et brillantes sur les deux faces, et présentent trois nervures longitudinales saillantes partant du pétiole.[41,42]

Les fleurs de *Zizyphus lotus* L. sont très visibles de couleurs jaunes avec des sépales ouvertes en étoiles, des petits pétales et un ovaire supère bisexuel et fleurissent en juin. Son fruit a la forme et la grosseur d'une belle olive. D'abord vert puis jaune, il devient rouge foncé quand il est mûr, en septembre-octobre.[41]



**Figure 12** : Jujubier lotus L à gauche et son fruit à droite

### III.5.1. Fabrication du charbon actif à partir des noyaux du jujube

Plusieurs auteurs ont étudiés le processus de fabrication du charbon actif à partir des noyaux de jujube et l'utilisation de ce dernier dans l'épuration d'effluents aqueux:

- O.S. BENTURKI et al. [43] ont étudié l'efficacité du charbon actif préparé à base des noyaux de jujube dans l'élimination des phénols.

Leur étude a eu pour objectif de comparer l'efficacité de charbons actifs dans l'épuration d'effluents aqueux contenant des phénols. Les charbons actifs testés ont été préparés à partir des noyaux de Jujube (*Zizyphus jujuba*), selon des modes d'activation différents. Leur texture poreuse a été caractérisée par l'adsorption de gaz et la porosimétrie au mercure. L'influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption a été étudiée: le temps de contact, le pH, la concentration initiale de la solution aqueuse des phénols et la température. Les isothermes d'adsorption simulées sont correctement décrites par le modèle de Langmuir. La capacité maximale d'adsorption atteint 476 mg/g pour le phénol et 344.8 mg/g pour le 2-4 dichlorophénol. La cinétique d'adsorption a été analysée par le modèle Lagergreen. La capacité d'adsorption dépend de la porosité du charbon actif, du pH du milieu, de la solubilité des composés phénoliques.

Les paramètres thermodynamiques montrent que le processus d'adsorption est de nature physique, exothermique et spontané. Les charbons actifs obtenus, ont des propriétés intéressantes en termes d'adsorption en phase liquide, qui permettront une nouvelle valorisation des noyaux de jujube [43].

- M . BOURAS Hadj Daoud [44] a également étudié le processus de fabrication de charbon actif à partir des noyaux de jujube et son exploitation pour l'élimination des acides humiques.

Le but de son travail était l'étude des propriétés d'adsorbants préparés à partir d'un composé lignocellulosique locale (noyaux de jujube) vis-à-vis de la macro pollution organique des eaux de mer comme les acides humiques.

Dans un premier temps, Les charbons actifs ont été préparés, par différentes méthodes, en présence d'un agent activant chimique ( $ZnCl_2$ , KOH ou  $H_3PO_4$ ).

Les résultats déduits de la caractérisation physico-chimique des charbons actifs oxydés préparés montrent que:

- ❖ L'activation chimique au  $\text{ZnCl}_2$  à  $650^\circ\text{C}$ , puis l'oxydation à l'acide nitrique (NBZOX), conduisent à des charbons moyennement microporeux, le rapport  $S_{\text{micro}}/S_{\text{tot}}$  atteint 0,545.
- ❖ L'activation chimique au KOH à  $800^\circ\text{C}$ , puis oxydation à l'acide nitrique (NBKOX), conduit plutôt à un réseau très microporeux et le rapport  $S_{\text{micro}}/S_{\text{tot}}$  atteint 0,787.
- ❖ Les charbons actifs obtenus par activation combinée ( $\text{ZnCl}_2 / \text{CO}_2$ ) (chimique à  $650^\circ\text{C}$  puis physique à  $800^\circ\text{C}$ ), puis oxydation à l'acide nitrique (NBZCOX), sont caractérisés par l'existence d'une mésoporosité bien développée.
- ❖ L'activation chimique à l'acide phosphorique à  $475^\circ\text{C}$ , puis oxydation à l'acide nitrique (NBPOX), conduit à des charbons moyennement microporeux, le rapport  $S_{\text{micro}}/S_{\text{tot}}$  atteint 0,580.

En effet, les valeurs des surfaces spécifiques des charbons actifs oxydés sont égales à  $970 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour NBZCOX,  $645 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour NBZOX,  $568 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour NBPOX et  $388 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour NBKOX.

L'adsorption en milieu aqueux des AHs permet de retenir que les quantités des AHs adsorbées par NBZCOX sont plus importantes que pour les autres charbons. En effet, pour un temps de contact de 1440 minutes, le taux d'adsorption est de l'ordre de 84,04 % pour NBPOX, 85,41 % pour NBZOX, 78,84 % pour NBKOX, 92,02 % pour le NBZCOX et 92,77 % pour le charbon commercial.

À travers les résultats obtenus, l'étude a montré que l'adsorption des acides humiques par les charbons préparés est un procédé de dépollution efficace et économique [44].

### III.6. Méthodes de caractérisation du charbon actif

L'efficacité d'un charbon actif est liée à ses caractéristiques développées lors des étapes de carbonisation et d'activation. Plusieurs méthodes ont été mises en place pour déterminer les caractéristiques physiques et chimiques du charbon actif.

#### III.6.1. Les méthodes de caractérisation physiques

Les méthodes développées par Brunauer, Emmett, Teller (BET) et Dubinin et Radushkevich (DR) ainsi que l'analyse t-plot sont les approches les plus courantes pour évaluer les isothermes d'adsorption en termes de surface spécifique et du volume des micropores, respectivement [45]

### III.6.1.1. Détermination de la surface spécifique selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

Quand un gaz ou une vapeur est mis en contact avec la surface d'un solide, une certaine quantité de ce gaz ou vapeur s'adsorbe à la surface du solide sous la forme d'une couche adsorbée et se lie par des liaisons physiques ou chimiques [46].

Brunauer, Emmett et Teller ont développé une isotherme d'adsorption décrivant l'adsorption en multicouches d'un gaz à la surface d'un solide [48]. Cette isotherme est nommée BET, elle permet le calcul de la surface spécifique totale [47,48]. Les hypothèses mises en jeu sont:

- La surface est homogène; tous les sites possèdent la même énergie; une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées.
- Les liaisons latérales entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- La (n+1)ème couche peut se former avant même que la n ème ne soit complète.
- A partir de la deuxième couche, les énergies d'adsorption de chaque couche sont identiques et égales à l'énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbat. [44]

L'équation de BET est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{P}{V_{ads} (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

$V_{ads}$ : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression P pris dans les conditions normales de pression et de température

$V_m$ : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface de solide d'une couche monomoléculaire de l'adsorbat.

$P_0$  : Pression de vapeur saturante de gaz adsorbée à la température de l'expérience.

C: constante caractéristique du système gaz solide, appelée constante de BET reliant la chaleur d'adsorption  $E_a$  de la première couche à la chaleur de liquéfaction  $E_L$  du gaz selon la relation:

$$C = \exp \left[ \frac{E_a - E_L}{RT} \right]$$



R : Constante des gaz parfaits.

T : Température d'adsorption.

La représentation de  $\frac{P}{V_{ads} \cdot (P_0 - P)}$  en fonction de  $P/P_0$  conduit théoriquement à une

droite d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{V_m \cdot C}$  et de pente  $\frac{C-1}{V_m \cdot C}$ ; cependant la linéarisation n'est

valable que dans le domaine des pressions relatives  $P/P_0$  (0,05-0,35). En dessous de 0,05 l'hétérogénéité de la surface intervient et l'équation de BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide. En dessus de 0,35 on risque d'avoir des phénomènes de condensation capillaire [48]. On en déduit alors les valeurs de  $V_m$  et  $C$  et par conséquent, celle de la surface spécifique selon l'équation:

$$S_{BET} = \sigma \frac{V_m N}{V_M}$$

Tel que :  $\sigma$  : Aire d'encombrement superficiel de la molécule du gaz adsorbé.

$N$ : Nombre d'Avogadro ( $6,025 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>).

$V_M$  : Volume molaire des gaz parfaits (22.4 l/mol dans les conditions normales de température et de pression).

### III.6.1.2. Détermination du volume microporeux total

Le volume microporeux est généralement déterminé par l'application de la méthode de Dubinin et Radushkevich (DR) [45] qui a été développée à l'origine pour étudier la microporosité des charbons actifs (Dubinin 1955), cependant, elle est valable et utilisable pour n'importe quel matériau microporeux [49]

Basée sur le potentiel thermodynamique de polanyi, l'équation de DR est donnée par la relation suivante [50]:

$$\log W = \log W_0 - B \cdot \left( \frac{T}{\beta} \right)^2 \cdot \log^2 \left( \frac{P_0}{P} \right)$$

Tel que:

$W$  : le volume du gaz adsorbé pour  $P/P_0$  (cm<sup>3</sup>/g)

$W_0$ : le volume microporeux (cm<sup>3</sup>/g)

$T$ : température (K)

$\beta$ : coefficient d'affinité dépendant de l'adsorbant.

$P_0/P$  : l'inverse de la pression relative de l'adsorbant.

B: une constante structurale reliée à son énergie caractéristiques  $E_0$  par la relation:

$$E_0 = \frac{0.01915}{\sqrt{B}}$$

Le tracé de  $\log W$  en fonction  $\log^2\left(\frac{P_0}{P}\right)$  permet de déterminer le volume microporeux.

Il est préférable d'opérer dans un domaine de  $\left(\frac{P_0}{P}\right)$  allant de  $10^{-4}$  à 0,1 [49]

### III.6.1.3. Volume poreux total et volume des mésopores

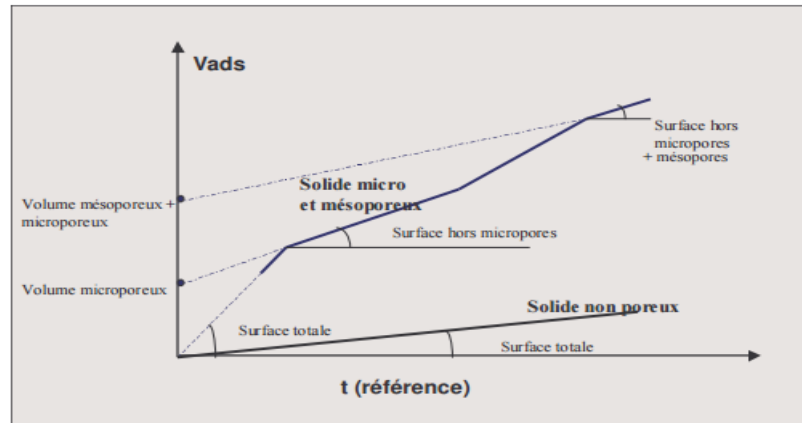
Le volume poreux total se détermine par la règle de Gurvitch.

le volume poreux se détermine par la relation :  $v_p = \frac{a_{\max}(g/g)}{\rho(g/cm^3)}$ .

$V_p$  : volume total des pores;  $\rho$  = masse volumique du liquide.  $a_{\max}$  : surface spécifique maximale. Souvent on prend  $a_{\max}$  pour  $P/P^0 = 0,95$ . Elle suppose que le solide est très poreux, de telle façon que la quantité adsorbée sur la surface externe est négligeable, seule la quantité adsorbée dans les pores est considérée [51].

### III.6.1.4. Détermination de la surface externe et la surface des micropores par la méthode de t-plot (méthode de De Boer)

La méthode de t-plot consiste à représenter les quantités adsorbées en fonction de l'épaisseur de la couche statistique de la couche d'adsorbat [52]. Cette méthode nécessite la définition d'une isotherme standard à partir d'un échantillon de référence non poreux de même nature que l'échantillon étudié. La déduction des volumes microporeux s'effectue à partir du tracé du volume adsorbé en fonction de l'épaisseur statistique  $t$  de la couche adsorbée. La représentation schématique (**Fig.13**) montre l'allure de la courbe, d'une part d'un solide microporeux ou mésoporeux et d'autre part d'un solide non poreux.



**Figure 13:** Représentation schématique de la méthode de t-plot [52].

Si l'adsorbant utilisé ne comporte pas de micropores, cette représentation graphique, qui par principe doit être linéaire, passera par l'origine, si par contre le solide étudié est microporeux, la droite coupera l'axe des ordonnées à une valeur du volume adsorbé qui sera directement liée au volume microporeux, alors l'intersection avec l'axe des ordonnées nous permet de déduire la valeur du volume microporeux [51].

De plus, la pente de cette droite (notée  $s(t)$ ) permettra d'avoir accès directement à la surface externe développée  $[a(t)]$  c'est-à-dire à une surface externe équivalent à un adsorbant non microporeux par la relation:

$$S(t) = \frac{a(t)}{V_{ads}(t)}$$

Alors par la méthode t-plot, et à partir des graphes représentant la quantité de gaz adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbat, on peut calculer le volume microporeux et la surface externe.

Si on a  $S_{BET} - a(t) \neq 0$ , la différence des deux valeurs d'aire spécifique peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité.

Les valeurs de l'épaisseur 't' peuvent être obtenues, pour chaque pression relative

d'équilibre  $\frac{P}{P^0}$ , à l'aide des équations suivantes:

1- L'équation de Harkins et Jura [45,51]

$$t(nm) = \left( \frac{0.1399}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P^0}\right)} \right)^{1/2}$$

2- L'équation de Halsey, appelée aussi de Frenkel, Halsey et Hill (FHH):

$$t(nm) = \left( 0.354 \cdot \left( \frac{-5}{\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)} \right) \right)^{0,333}$$

### III.6.1.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [53]

Le premier microscope électronique à balayage (MEB) fut imaginé et construit par Manfred Von Ardenne dans les années 1930.

La microscopie à balayage est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisés, d'énergie comprise entre 0.5 et 35kV. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéités de composition et composition élémentaire locale).

Lorsqu'un électron d'énergie E pénètre dans l'échantillon, il peut subir essentiellement deux types d'interaction:

- Soit une diffusion dite « élastique », sans perte d'énergie avec changement de direction si l'interaction de l'électron a lieu avec le nuage électronique d'un atome dans son ensemble.
- Soit une diffusion dite « inélastique », avec perte d'énergie et sans changement de direction si l'interaction a lieu individuellement avec un électron du matériau.

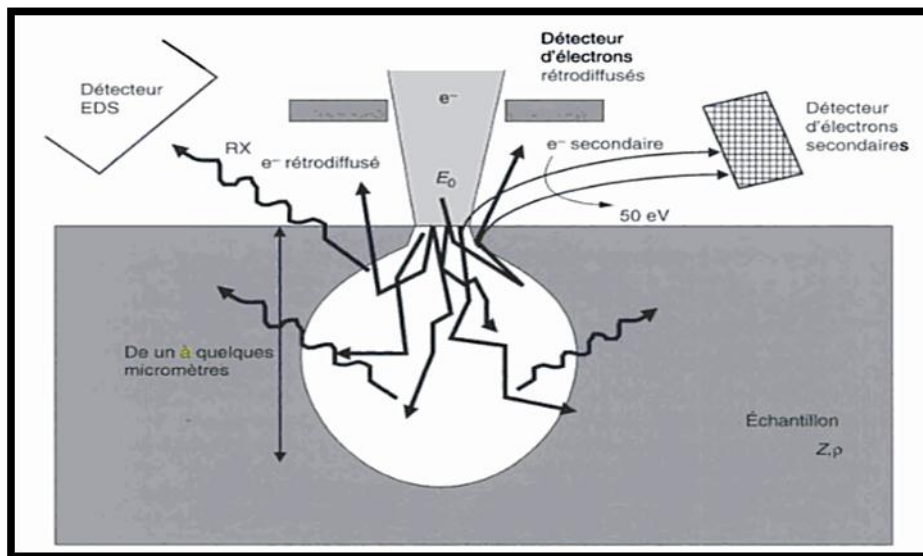
Dans le cas de la diffusion élastique, l'électron est dévié d'un angle  $\theta$ . L'électron progresse dans le matériau suivant une trajectoire en ligne brisée. La section efficace de diffusion élastique dans un élément de numéro atomique Z varie comme  $Z^2/E^2$ . Ainsi, dans un échantillon léger (de faible numéro atomique moyen), la trajectoire sera relativement linéaire et profonde. Au contraire, elle sera plus enchevêtrée et peu profonde dans un échantillon lourd. Par ailleurs, à cause de la variation de  $1/E^2$ , la trajectoire présentera de plus en plus de zig-zag au fur et à mesure que l'électron pénétrera dans le matériau, car l'électron perd de l'énergie par processus inélastique.

Si l'angle de diffusion est supérieur à  $\pi/2$ , l'électron incident peut ressortir du matériau, il est dit « rétrodiffusé ». La rétrodiffusion étant d'autant plus importante que le numéro

atomique de l'élément est élevé, la collection des électrons rétrodiffusés permettra de remonter de la chimie du matériau.

Dans le cas de la diffusion inélastique, l'électron entre en collision avec un électron du cortège atomique, généralement un électron périphérique. L'électron incident cède une partie de son énergie à l'électron de l'atome avec pour conséquence l'éjection de l'électron hors de l'atome (ionisation). L'électron éjecté est appelé « électron secondaire ». Son énergie est très faible (de l'ordre de 50 eV). Le libre parcours moyen de ces électrons est très faible (une dizaine de nanomètres): ils transportent donc une information de surface. La collection des électrons secondaires permettra de remonter à la topographie du matériau.

Enfin, si l'énergie des électrons incidents est suffisante pour exciter un niveau profond  $E_x$  de l'atome, le retour à l'état fondamental de l'atome peut résulter en une transition d'un niveau d'énergie inférieur  $E_y$  vers le niveau  $E_x$ , et émission d'un photon X d'énergie  $E_x - E_y$ . Ces photons ont une énergie caractéristique des atomes dont ils sont issus. Ils transportent donc une information sur la composition élémentaire du matériau.



**Figure 14:** Interaction électron-matière.

Suivant le signal utilisé, l'information extraite exprime une propriété différente du matériau:

- Sa morphologie, sa texture est décrite par les images en électrons secondaires (contraste topographique)
- La répartition des phases dans le matériau est décrite par les images en électrons rétrodiffusés (contraste de numéro atomique)

- La composition des phases est déduite de l'analyse des rayonnements X caractéristiques émis par l'échantillon (analyse élémentaire locale).

### II.6.1.6. Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

La spectroscopie est l'une des méthodes les plus utilisées par les chimistes. Elle consiste en la mesure de l'absorption de différentes fréquences IR par un échantillon traversé par un faisceau IR. Le but principal de cette technique est la détermination des groupes fonctionnels présents dans l'échantillon [54]

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes. L'infrarouge est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière rouge (et donc de longueur d'onde supérieure à celle du rouge qui va de 500 à 780 nm). La longueur d'onde de l'infrarouge est comprise entre 780 nm et 1 000 000 nm (ou encore entre 0,78  $\mu\text{m}$  à 1 000  $\mu\text{m}$ ) [54,55]. L'infrarouge est subdivisé en:

- IR proche (PIR : de 0,78  $\mu\text{m}$  à 2,5  $\mu\text{m}$ ),
- IR moyen (MIR : de 2,5 à 50  $\mu\text{m}$ )
- IR lointain (de 50  $\mu\text{m}$  à 1 000  $\mu\text{m}$ ) [54]

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est une technique d'analyse qui est liée aux propriétés de vibration des liaisons interatomiques. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement infrarouge. Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance [55].

Les spectres obtenus présentent de nombreuses bandes d'absorption qui sont spécifiques à divers groupements atomiques.

L'axe des abscisses du spectre infrarouge représente la longueur ou le numéro d'onde et l'axe des ordonnées représente l'intensité ou la transmittance (T) qui est le rapport entre le radiant de l'énergie transmise par l'échantillon (I) et le radiant de l'énergie incidente

( $I_0$ ),  $T = \frac{I}{I_0}$ . L'absorbance (A) est le logarithme décimal de l'inverse de la

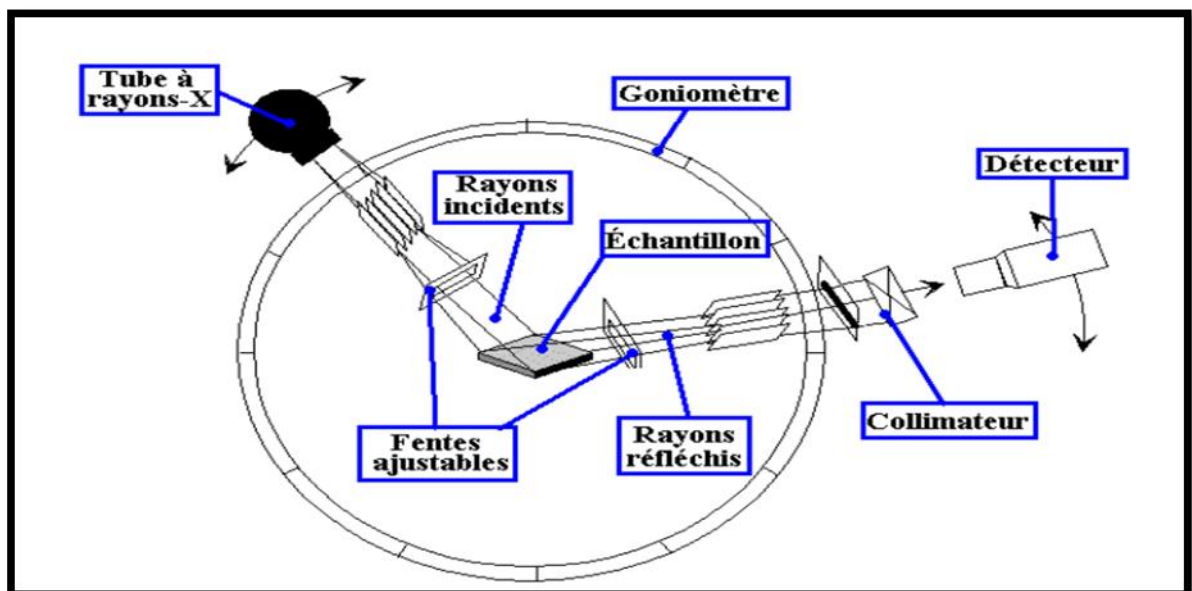
$$\text{transmittance: } A = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right), \quad A = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right). \quad [54]$$

Le spectre de transmittance fournit un meilleur contraste entre les intensités des fortes et faibles liaisons puisque elle varie entre 0 et 100% contrairement à l'absorbance qui varie de l'infinité vers zéro [54].

### III.6.1.7. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est aujourd'hui d'une importance capitale dans la détermination de la structure de substances naturelles complexes. Elle constitue aussi un moyen commode et pratique d'identification qualitative des composés. [56]

Les radiations X possèdent la propriété de traverser un matériau et d'être diffractées par les atomes. La technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. Le degré ( $2\theta$ ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline). Le spectre de diffraction constitue l'empreinte caractéristique de la structure cristalline analysée. Les mesures sont effectuées avec un diffractomètre, un appareil constitué d'un tube émetteur de rayons X qui émet un rayonnement vers un échantillon, lequel diffracte une partie du rayonnement émis vers un système de détecteur (**Fig. 15**). Cette technique permet principalement aux géologues d'identifier les minéraux. Les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide, ou de petites quantités de poudre (spectre de poudre) [57].



**Figure 15:** Principe de fonctionnement d'un diffractomètre [57].

Le principe de diffractomètre repose sur la réflexion sélective des rayons X par l'échantillon, avec utilisation de la loi de Bragg  $\lambda = 2d \sin \theta$  (**Fig.16**) [54].

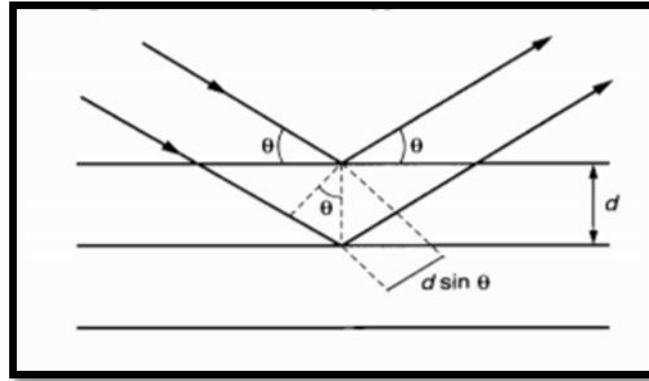
Où :

$\lambda$ : La longueur d'onde du faisceau incident.

$d$ : La distance inter-réticulaire entre les plans diffractant.

$\theta$ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

Le domaine de l'angle ( $2\theta$ ) est compris entre 10 et 80°.



**Figure 16:** Illustration de la loi de Bragg [54].

### III.6.2. Les méthodes de caractérisation chimiques

#### III.6.2.1. Dosage des groupements chimiques (méthode de BOEHM)

Les mesures sont effectuées selon la méthode de Boehm (1966). Les groupements basiques sont dosés dans leur globalité, les groupements acides sont dosés séparément en utilisant des bases de forces croissantes [58].

Les bases utilisées sont des solutions de bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ), de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) ou d'éthoxyde de sodium ( $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ). La méthode se base sur l'hypothèse que les fonctions présentes sur la surface du charbon se comporteront de façon semblable aux composés organiques en solution. Chaque base utilisée se comportera alors de façon sélective: l'utilisation de bases de différentes forces pour neutraliser les fonctions acides en surface permet de proposer une distribution de constantes d'acidité. Le  $\text{NaHCO}_3$  titre seulement les fonctions carboxyliques, le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  les fonctions carboxyliques et les lactones, le  $\text{NaOH}$  titre les fonctions carboxyliques, lactones et phénoliques, et le  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  titre les fonctions carboxyliques, lactones, phénoliques et carbonyles [59]. La quantité de chaque fonction peut être alors estimée à partir des différences appropriées. L'acide chlorhydrique est utilisé pour déterminer la quantité des groupements avec caractère basique.

Le protocole expérimental se présente comme suit:



•1g de charbon actif sec est mis en contact avec 100 ml de chacune des solutions aqueuses à 0,1 M de NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>ONa et HCl. Chaque solution est agitée pendant 24 heures afin de s'assurer qu'un maximum de groupements de surface du charbon actif a réagi.

•Après filtration on dose par pH-métrie chacune des cinq solutions. Les solutions basiques sont dosées par l'acide chlorhydrique 0,1 M, la solution acide par la soude 0,1 M.

Une autre méthode permet également le dosage de l'ensemble des groupements acides d'un côté et des groupements basiques de l'autre. Des échantillons de matériau (0,1 g) ont été mis en contact avec 50 ml de solution basique NaOH, de concentration 0,1 M et de HCl, respectivement pour la détermination des fonctions acides et basiques de surface. La solution est agitée pendant 4 jours à la température ambiante et puis centrifugé. L'excès de base ou d'acide a été titré en retour sur 10 ml de filtrat au moyen d'une solution d'HCl ou de NaOH de concentration 0,1M [51], en présence de deux gouttes de phénolphtaléine comme indicateur de couleur. Cette méthode permet de calculer l'acidité et l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques. Les résultats sont exprimés en mmol.g<sup>-1</sup> de matériau [51].

### **III.6.2.2. Détermination du pH charge point zéro (pH<sub>PZC</sub>)**

Le pH au point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>) est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre [58]. Si à la fois le charbon et la molécule sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée [60]

Des solutions à 0,01M de NaCl et des pH compris entre 2 et 10 (ajusté par ajout d'une solution aqueuse de NaOH ou de HCl) ont d'abord été préparées. 0,15 g de charbon actif sec est mis en contact avec 50ml de chacune des solutions contenues dans des flacons bouchés. Les suspensions sont agitées pendant 24h à température ambiante. Chaque solution est ensuite filtrée à l'aide d'un papier filtre et une nouvelle mesure du pH est effectuée. On trace la courbe représentant pH final = f (pH initial). Le pH<sub>PZC</sub> correspond alors au pH de la solution pour laquelle la courbe traverse la première bissectrice (pH final = pH initial) [58,15].

Si le pH de la solution est inférieur au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons  $\text{H}^+$  de la solution, la charge nette de l'adsorbant est positive, il est donc attracteur d'adsorbat chargé négativement.

Si le pH de la solution est supérieur au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront déprotonés par la présence des ions  $\text{OH}^-$  de la solution, la charge nette de l'adsorbant est négative, il est donc attracteur d'adsorbat chargé positivement [51].

### **III.7. La régénération du charbon actif**

Une fois tous les sites d'adsorption occupés, le charbon actif est dit saturé ou sursaturé. Si le contact avec le fluide à traiter est maintenu, le charbon actif ne pourra plus jouer son rôle: d'une part, l'épuration n'aura pas lieu et, d'autre part, une désorption pourra même se produire lorsque le matériau est mis en contact avec une solution moins concentrée. Il faut donc penser à régénérer le matériau adsorbant saturé pour le rendre de nouveau actif pour une nouvelle application.

La régénération, aussi appelée réactivation, consiste à désorber et/ou à détruire les molécules captées par le charbon actif. Elle peut se faire par plusieurs méthodes, à la vapeur, chimique, biologique, et thermique

#### **III.7.1. La régénération à la vapeur**

Cette méthode est très utile dans les procédés industriels, notamment dans le traitement des COV. Dans le cas des charbons actifs, elle est réservée pour la désorption des charbons saturés en adsorbats très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon. [61]

Le principal inconvénient de cette méthode réside dans la nécessité de sécher l'adsorbant après chaque étape de désorption. Ceci peut s'avérer difficile dans le cas de certains adsorbants, comme les zéolites, qui présentent une grande affinité pour l'eau.

#### **III.7.2. La régénération chimique**

Ce procédé fait appel à un solvant utilisé à une température élevée. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbon actif (environ 1 %). Les polluants sont ensuite détruits par incinération. L'inconvénient principal de l'incinération est qu'elle transforme des pollutions liquides en pollutions atmosphériques souvent plus dangereuses [60].

**III.7.3. La régénération biologique**

Elle consiste à utiliser des bactéries. Les bactéries sont uniquement aptes à réaliser les fonctions pour lesquelles elles ont été génétiquement programmées. Elles ne peuvent donc dégrader qu'un seul type de polluants. De plus, les conditions environnementales doivent être satisfaisantes pour que les réactions de catalyse enzymatique aient lieu à une vitesse significative [60].

**III.7.4. La régénération thermique**

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques absorbées par les charbons actifs. Dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800°C au sein d'une atmosphère contrôlée. C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée car elle régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant, elle possède quelques inconvénients liés principalement à la perte importante de matière (de l'ordre de 7 à 10%) et son prix élevé vu l'obligation d'utilisation des fours électriques [61].

**Références bibliographiques :**

- [1] **N. Kania, A. Ponchel et E. Monflier**, 2011 « La catalyse organométallique en phase aqueuse assistée par des charbons actifs », Techniques de L'ingénieur, in 142
- [2] **C.Cardot**, 1999 « les traitements de l'eau » édition ellipses, 89-95
- [3] **K.Y. Foo, B.H. Hameed**, 2010 « An overview of dye removal via activated carbon adsorption process », Desalination and Water Treatment, 256
- [4] **A.A. Ahmad, A. Idris**, 2013 « Preparation and characterization of activated carbons derived from bio-solid: a review » Desalination and Water Treatment, 1-15
- [5] **P. Mouchet**, 2000 « Traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes », technique de l'ingénieur, g 1171
- [6] **A.Elabet**, 2007 « réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier, application à l'élaboration du charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique », thèse de doctorat, université de Mohammed V Rabat.
- [7] **I. Hechachna - A. Guerradi**, 2013 « L'utilisation industrielle du charbon actif » licence, Université Amar Thladji, Laghouat
- [8] **P.Loganathan, S.Vigneswaran, J.Kandasamy & N.S Bolan**, 2013 « Removal and recovery of phosphate from water using sorption » Critical Reviews in Environmental Science and Technology, p:1-102
- [9] **M. Abbas, S. Kaddour et M. Trari**, 2013 « Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon » Journal of Industrial and Engineering Chemistry, p:1-7
- [10] **L. Mouni, D. Merabet, A. Bouzaza et L. Belkhiri**, 2011 « Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone », desalination
- [11] **L. Mouni, D. Merabet, A. Bouzaza et L. Belkhiri**, 2010 « Removal of  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  from the aqueous solutions by activated carbon prepared from Dates stone », desalination and water treatment, 16, p:1-8
- [12] **N. Spahis, A. Addoun, H. Mahmoudi et N. Ghaffour**, 2007 « Purification of water by activated carbon prepared from olive stones »,
- [13] **M.Iley, H. Marsh et F. Rodriguez**, 1973 « The adsorptive properties of carbonised olive stones », carbon
- [14] **A. Lewinsky**, 2007 « Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis », Nova editor

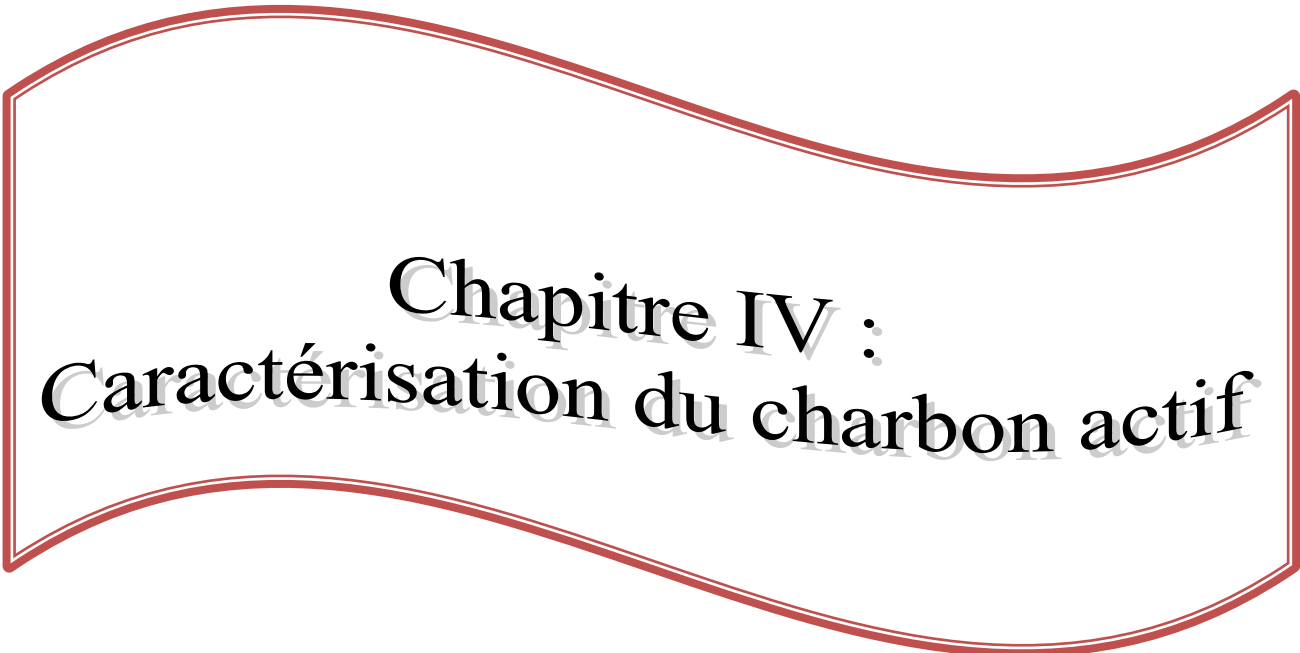
- [15] **L.Khenniche**, 2008 «adsorption des composés aromatiques sur un charbon actif commercial et un charbon actif préparé à partir de marc de café », mémoire de magister, université Abderrahmane mira, Bejaia.
- [16] **T.Stevanovic, D.Perrin**, 2009 « chimie du bois », presses polytechniques et universitaires romandes,
- [17] **E.Fernandez Ibañez**, 2002 « Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous », thèse de doctorat, Université de Neuchâtel,
- [18] **C.Astier**, 2010 « Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique ».thèse de doctorat, Université de Limoges, 38
- [19] **D.Pouzet**, 2011 « production durable de biomasse- la lignocellulose des poacées », édition Quae. 116-117
- [20] **B. Tsyntsarski ,S.Marinov, T. Budinova, M.FerhatYardim et N.Petrov**, 2013 « Synthesis and characterization of activated carbon from natural asphaltites», Fuel Processing Technology, 346-349
- [21]**C.M. Creangă**, 2007 « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », thèse de doctorat, université de Toulouse
- [22] **H. Boulkrah**, 2008 « Etude comparative sur l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants », mémoire de magister, université de Skikda
- [23] **D.Bamba, B.Dongui, A.Trokourey, G.E.Zoro, G.P.Athéba, D.Robert, J.V.Wéber**, 2009 « Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron », J. Soc. Ouest-Afr. Chim, 41-52
- [24] **Ö.Şahin et C.Saka**, 2013 «Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>in two-step pretreatment», Bioresource Technology, 163-168
- [25] **M.J. Ahmed et S.K. Theydan**, 2012 «Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics», Powder Technology, 237-245
- [26] **T. Budinova, E. Ekinici, F. Yardim, A. Grimm, E. Björnbom, V. Minkova, M. Goranova**, 2006 «Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>and water vapor activation», Fuel Processing Technology, 899–905

- [27] **S.Srikhun, S.Hirunpraditkun, K.Nuithitikul**, «Adsorption of Malachite Green Dye onto Activated Carbon Derived from Durian Peel», Proceedings of the 7th IASME / WSEAS International Conference on heat transfer, thermal engineering and environment (HTE '09)
- [28] **D. Angin T.E.Köse, U.G.Selengil**, 2013 «Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride», Fuel 804-811
- [29] **G. BLÀZQUEZ, F. Hernáinz, M. Calero, M.A. Martín-Lara et G. Tenorio**, 2004 «Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters», Process Biochemistry 2649-2654
- [30] **M.J Martin, M.D. Balaguer et M.Rigola**, 1996 «Feasibility of activated carbon production from biological sludge by chemical activation with  $ZnCl_2$  and  $H_2SO_4$ », Environmental technology, Vol17, p 667-672.
- [31] **D. Angin, E.Altintig, T.E.Köse**, 2013 «Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation», Bioresource Technology, vol 148, p: 542–549
- [32] **Z.Merzougui, Y.Azoudj, N.Bouchemel et F.Addoun**, 2011, «Effect of activation method on the pore structure of activated carbon from date pits application to the treatment of water», Desalination and Water Treatment, vol 29, p: 236–240.
- [33] **N.Bouchemal, M.Belhachemi, Z.Merzougui et F.Addoun**, 2009, « The effect of temperature and impregnation ratio on the active carbon porosity», Desalination and Water Treatment, vol 10, p: 115–120
- [34] **M. BENADJEMIAB**, 2011 «Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves», Fuel Processing Technology 92, p: 1203–1212
- [35] **M.Rafatullah, T.Ahmad, A.Ghazali, O.Sulaiman, M.Danish et R.Hashim**, 2013 «Oil Palm Biomass as a Precursor of activated carbons: A Review», Critical Reviews in Environmental Science and Technology 43, p:1117–1161
- [36] **B.COASNE, K.E. Gubbins, F.R. Hung, S.K. Jain**, 2006 «Adsorption and structure of argon in activated porous carbons», Molecular Simulation, 32, No 7, p: 557–566
- [37] **s. TERCHI**, 2009 «Adsorption du bore en solution aqueuse essais de dépollution», mémoire de magister, université Mentouri.
- [38] **C-C LENG et N.G. Pento**, 1997 « Effects of surface properties of activated carbons on adsorption behavior of selected aromatics», Carbon 35, N 9, p: 1375-1385

- [39] **N.J.KROU**, 2010 «Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques», thèse de doctorat, université de Toulouse.
- [40] **Muhammad Siddiq**, 2012 «Tropical and Subtropical Fruits: Postharvest Physiology, Processing and packaging», livre, édition Wiley-Blackwell.
- [41] **DJ. Z. Soumia**, 2009, «Etude de l'activité biologique des extraits du fruit de *Zizyphus lotus* L », mémoire de magister, université de Batna.
- [42] **B.C.ELHOCINE**, 2011 « effets antioxydants et immunomodulateurs d'une plante médicinale nord-africaine, *zizyphus lotus* L. (Sedra) : étude des différents extraits », thèse de doctorat, université de Tlemcen
- [43] **J.Gril, B.Thibaut, E.Berrada et G.Martin**. 1993, « Recouvrance hygrothermique du bois vert. I.Influence de la température. Cas du jujubier (*Zizyphus lotus* (L) Lam) », Ann Sci For 50, 57-70, Elsevier/INRA.
- [44] **O.S. BENTURKI, A. DONNOT, S.MOLINA, A. MERLIN et F. ADDOUN** 2008, « Synthèse et caractérisation de charbons actifs obtenus à partir de noyaux de jujube « NEBKA » », J.Soc.Alger.Chim., 18(1), 7-23.
- [45] **M BOURAS Hadj Daoud**, 2012 « Influence d'un traitement chimique des charbons actifs préparés à base de noyaux de jujube sur l'adsorption des composés organiques », mémoire de magister, USTHB
- [46] **I.AHMED HARED**, 2007 «Optimisation d'un procédé de pyrolyse en four tournant: application à la production de charbons actifs», thèse de doctorat, institut national polytechnique, Toulouse.
- [47] **B.Gilot, R.Guiraud**, 2004 « Cinétique et catalyse hétérogène », livre, Edition Ellipses.
- [48] **S.Saevels**, 2004 « Characterisation of QMB sensors by means of the BET adsorption isotherm », Sensors and Actuators B 101, 242–251
- [50] **C. Scherdel, G. Reichenauer et M. Wiener**, 2010 « Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N<sub>2</sub>-sorption data by DR-, BET- and t-plot », Microporous and Mesoporous Materials 132, pp: 572–575
- [51] **P.Klobes**, 2006 «Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials», NIST, national institute of standards and technology.

- [52] **L.Verhoeven**, «Comparison of dubinin-radushkevich micropore volumes obtained from N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O-adsorption isotherms», Belgian Army, Service of Technological Applications – NBC Division.
- [53] **L.Armoud Muzzi**, 2007 «Valorisation de résidus d'exploitation d'argiles dans des applications industrielles et environnementales», thèse de doctorat, I.N.P.L.
- [54] **F.Benamraoui**, 2014 «Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture », mémoire de magister, UFAS
- [55] **J.Lynch**, 2001 « Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation », livre, édition Technip
- [56] **F.A.Settle**, 1997 « Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry », livre, Library of Congress.
- [57] **A.Bengrine**, 2011 « Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite», mémoire de magister, université de Tlemcen.
- [58] **M.Ibn Ghazala**, 2007 « Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds», thèse de doctorat, université de Rabat.
- [59] **S.chebira**, 2008 «Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales», thèse de doctorat, université de Constantine.
- [60] **I.Tchakala, L.Moctar BAWA, G.DJANEYE-BOUNDJOU, K.S.DONI et P NAMBO**, 2012 «Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton», Int. J. Biol. Chem. Sci. 6(1): 461-478
- [61] **L.Huang, M.Wang, C.Shi, J.Huang et B.Zhang**, 2013 «Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on activated carbon prepared from lignin with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation», Desalination and Water Treatment 1-10
- [62] **Z.TEGGUER**, 2007 «contribution à l'étude de la régénération du charbon granulé activé par désorption par CO<sub>2</sub> supercritique», mémoire de magister, université de Chlef.



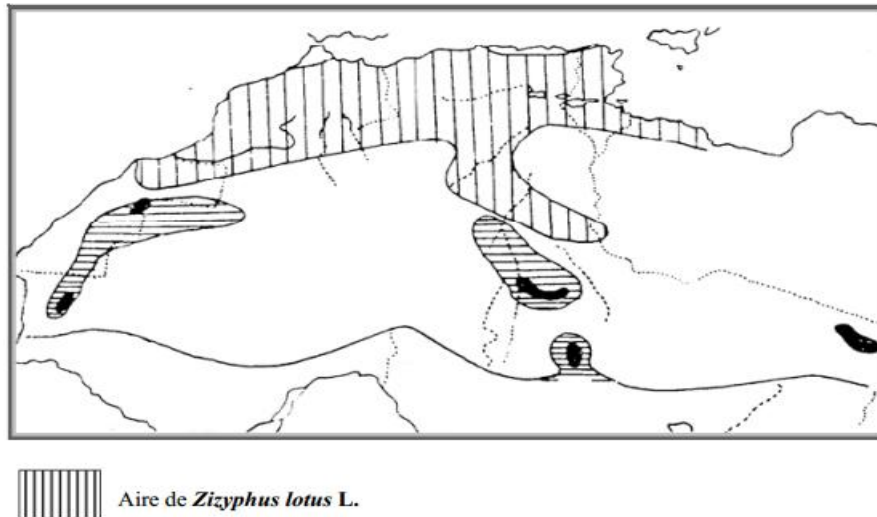


**Chapitre IV :**  
**Caractérisation du charbon actif**

## IV.1. Caractérisation des noyaux de jujube utilisés: « *Zizyphus lotus L* »

### IV.1.1. Introduction

Le *Zizyphus lotus* est répandu dans toute l'Algérie. La carte suivante montre répartition géographique du zizyphus lotus en Algérie.



**Figure17:** Aire de répartition du zizyphus lotus L en Algérie [1].

Le jujube utilisé dans cette étude a été récupéré de la région de Bouira au centre de l'Algérie. Il a été lavé abondamment avec de l'eau courante pour l'élimination de toutes les impuretés présentes à sa surface. Une fois l'eau est devenue claire, le jujube est lavé avec de l'eau distillée, étuvé à 105°C jusqu'à poids constant et ensuite stocké à l'abri de l'humidité avant son utilisation pour la préparation du charbon actif.

La détermination des produits obtenus par chauffage d'un produit à des conditions spécifique est définie par la norme ASTM D 121. Elle classe les produits selon quatre critères:

- 1) L'humidité: c'est la quantité d'eau présente dans l'échantillon
- 2) Les matières volatiles: ce sont les gaz et vapeurs dégagés de l'échantillon durant le processus de chauffage.
- 3) Le carbone fixe: représente la fraction non volatile de l'échantillon (le carbone présent dans l'échantillon).
- 4) La cendre: elle représente les résidus inorganiques restant après la combustion (les matières inertes présentes dans l'échantillon).

**IV.1.2. Caractérisation des noyaux de jujube****IV.1.2.1. La détermination du taux d'humidité**

Le principe de ce teste, repose sur le chauffage de l'échantillon à 110°C jusqu'à poids constant. Le poids de l'échantillon avant et après chauffage est respectivement  $P_i$  et  $P_f$ . Le taux d'humidité est calculé par la relation suivante [2]

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{P_i - P_f}{P_i} * 100$$

**IV.1.2.2. La détermination du taux des matières volatiles**

L'échantillon est mis dans un creuset fermé. Il est ensuite chauffé dans un four à moufle à  $925^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$  pendant 7 minutes et 30 secondes. Le poids initial de l'échantillon  $P_i$  et le poids final  $P_f$  sont utilisés pour la détermination du taux des matières volatiles. Plus la perte du poids est importante, plus l'échantillon est riche en matières volatiles [2,3].

$$\text{Taux des matières volatiles} = \frac{P_i - P_f}{P_i} * 100 - \text{taux} \cdot \text{d'humidite'}$$

**IV.1.2.3. Détermination du taux de cendre**

Pour déterminer le taux de cendre, l'échantillon, mis dans un creuset, est chauffé dans un four à moufle à  $725^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$  pendant 1 heure et 30 minutes. Il est ensuite refroidi dans un dessiccateur et pesé. Le poids initial  $P_i$  et final  $P_f$  sont notés [2,3]. Le taux de cendre est calculé comme suit:[2]

$$\text{Taux des matières volatiles} = \frac{P_f}{P_i} * 100$$

**IV.1.2.4. Détermination du taux du carbone fixe**

Le taux du carbone fixe est déterminé par la soustraction de 100 de la somme des pourcentages d'humidité, de matières volatiles et du taux de cendre.

Taux de carbone fixe =  $100\% - (\text{taux d'humidité} + \text{taux de matières volatiles} + \text{taux de cendre})$

Les caractéristiques du jujube utilisé (zizyphus lotus L) sont résumées dans le tableau 07

**Tableau 7 : Les caractéristiques du jujube étudié.**

<b>La composition</b>	<b>Le pourcentage pour le jujube utilisé (%)</b>
<b>humidité</b>	5,6
<b>Matières volatiles</b>	76,15
<b>cendre</b>	1,93
<b>Carbone fixe</b>	16,32

L'analyse a montré que les noyaux de jujube utilisés sont caractérisés par la présence d'une quantité importante des matières volatiles qui représentent le constituant majoritaire dans leur structure. L'humidité représente 5,6% du total des constituants de ces noyaux. Ainsi, l'élévation de la température provoque une élimination d'environ 81,75% de la composition des noyaux de jujube (humidité et matières volatiles). Ceci dit que ce matériau choisi est un bon précurseur pour la fabrication du charbon actif.

## IV.2. Préparation et caractérisation des charbons actifs

### IV.2.1. mode opératoire

Les charbons actifs préparés ont été activés chimiquement avec de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ). Les étapes suivies pour la préparation des charbons actifs sont résumées comme suit:

Le jujube a d'abord été lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage soit devenue claire, il a ensuite été rincé avec de l'eau distillée, étuvé à  $105^\circ C$  jusqu'à poids constant puis broyé en une fine poudre. Un poids  $m=50g$  du jujube broyé a été imprégnée avec de l'acide sulfurique à différentes puretés. Le mélange a été maintenu pendant 2 heures à une température de  $200^\circ C$  (**Fig.18**). Une fois l'étape d'activation achevée, le mélange a été récupéré dans un creuset en porcelaine et chauffé dans un four à moufle à une vitesse de chauffe de  $10^\circ C/min$ . la température finale de carbonisation varie entre  $400$  et  $600^\circ C$ .



**Figure 18:** Étape d'activation chimique.

L'échantillon est maintenu à la température finale de carbonisation pendant une heure (60min). Il est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante avant d'être extrait du four et pesé. L'échantillon est lavé et neutralisé avec du  $NH_4OH$ , puis séché à  $60^\circ C$  pendant 24h et tamisé avec un tamis de  $100\mu m$ .

Nous avons étudié un ensemble de sept (07) charbons actifs, un charbon actif commercial (CAC) et six (06) charbons préparés au laboratoire de recherche et de valorisation des ressources naturelles et assurance qualité de l'université de Bouira:

- Charbon actif activé avec de l'acide sulfurique pur à un taux d'imprégnation de 1/1 et à une température de carbonisation de 500°C: (CA1) ;
- Charbon actif activé avec de l'acide sulfurique d'une pureté de 20% à un taux d'imprégnation de 1/1 et à une température de carbonisation de 500°C: (CA2) ;
- Charbon actif activé avec de l'acide sulfurique d'une pureté de 50% à un taux d'imprégnation de 1/1 et à une température de carbonisation de 500°C: (CA3) ;
- Charbon actif activé avec de l'acide sulfurique d'une pureté de 70% à un taux d'imprégnation de 1/1 et à une température de carbonisation de 500°C: (CA4) ;
- Charbon actif activé avec de l'acide sulfurique pur à un taux d'imprégnation de 1/1 et à une température de carbonisation de 400°C: (CA5) ;
- Charbon actif activé à l'acide sulfurique pur à un taux d'imprégnation de 1/1 et à une température de carbonisation de 600°C: (CA6).

#### IV.2.2. Caractérisation physico-chimique des charbons actifs étudiés

Grâce à l'application de plusieurs méthodes, les caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs préparés et celles du charbon actif commercial sont déterminées.

##### IV.2.2.1. Le taux d'humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant. Une masse  $m_1$  d'adsorbant est mise dans un creuset et pesée. Elle est ensuite séchée dans une étuve à 105°C. L'échantillon est pesé toutes les 5 heures. L'opération de pesée est répétée jusqu'à ce que le poids de l'échantillon devienne constant. A sa sortie de l'étuve, il est refroidi dans un dessiccateur puis repesé [4].

Le taux d'humidité (% H) est calculé par la formule suivante:

$$\% H = \frac{m_3 - m_2}{m_1} * 100$$

$m_1$ : la masse initiale du CA utilisée en (g).

$m_2$ : La masse du creuset rempli après séchage en (g).

$m_3$ : La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

**IV.2.2.2. La masse volumique apparente**

Une quantité du charbon (m) est introduite dans une éprouvette graduée et tassée pendant une à deux minutes pour compacter le charbon actif. Le volume précis occupé par le charbon est déterminé (V). [5]

La masse volumique apparente est donnée par la formule suivante:  $\rho_{app} = \frac{m}{V}$

**IV.2.2.3. La masse volumique réelle**

Une quantité du charbon est mise en étuve à 105°C pendant 24h. Une masse m de ce charbon est introduite dans un pycnomètre. Le volume est ensuite complété par un volume connu de méthanol.

La masse volumique réelle est calculée comme suit:

$$\rho_{reel} = \frac{m}{V} \text{ tel que } V = V_{\text{picnomètre}} - V_{\text{méthanol}}$$

**IV.2.2.4. Le taux de cendre**

Un creuset propre est chauffé dans un four à 700°C pendant 10 minutes, refroidi ensuite dans un dessiccateur et pesé ( $m_1$ ). Une quantité ( $m_2$ ) du charbon actif est introduite à l'intérieur du creuset et placée dans le four à 700°C pendant 3 heures. Le creuset est ensuite refroidi et pesé à nouveau ( $m_3$ ).

Le taux de cendre est calculé par la relation:

$$\text{taux de cendre} = \frac{\text{poids de la cendre}}{\text{poids initial de l'échantillon}} * 100$$

Donc: 
$$\text{le taux de cendre} = \frac{m_3 - m_1}{m_2} * 100$$

Le tableau suivant résume les différentes caractéristiques physico-chimiques des charbons étudiés:

Tableau 8: les différentes caractéristiques physico-chimiques des charbons étudiés.

Charbon actif	Taux d'humidité (%)	Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )	Masse volumique apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Taux de cendre (%)	Volume poreux total (cm <sup>3</sup> /g) $V_{PT}=1/\rho_{app}-1/\rho_{réel}$
CA1	4.79	0.77	0.571	2.791	0.452
CA2	3.94	0.84	0.700	2.69	0.238
CA3	4.17	1.24	0.574	3.98	0.935
CA4	10	1.40	0.65	1.787	0.824
CA5	9.54	0.82	0.536	3.98	0.646
CA6	7.11	1.24	0.672	2.584	0.681
CAC	11.2	0.99	0.614	3.482	0.955

#### V.2.2.5. Détermination du pH charge nulle

Le  $pH_{pzc}$  correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. La figure ci-dessous présente les courbes permettant de déterminer la valeur du pH charge nulle ( $pH_{pzc}$ )

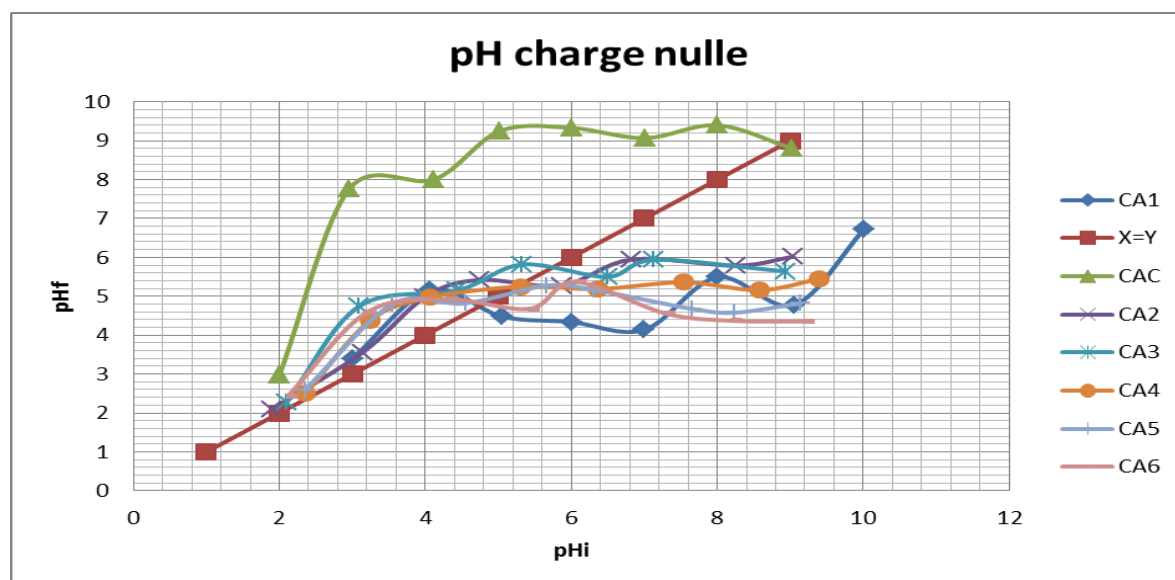


Figure 19: Détermination du pH charge nulle des charbons actifs étudiés.

Le  $pH_{pzc}$  obtenu pour chaque CA (Tab.9) est cohérent avec la quantification des groupements fonctionnels de surface obtenue par la méthode de Boehm. Les valeurs des



$pH_{pzc}$  obtenues permettent de déterminer le caractère acide ou basique d'un CA et de connaître, selon le pH de la solution, sa charge nette de surface. Ainsi, pour les manipulations à  $pH = 6.0$ , les CA dont le  $pH_{pzc} > 6$  auront leur surface chargée positivement ( $pH_{pzc} > pH$ ) tandis que ceux dont le  $pH_{pzc} < 6$  ( $pH_{pzc} < pH$ ) auront une surface chargée négativement. Cela peut avoir une grande importance dans les interactions molécules/matériau adsorbant en phase liquide. L'adsorption des cations, comme les métaux lourds, est favorable à des  $pH > pH_{pzc}$ , en contrepartie, l'adsorption des anions est favorable à des  $pH < pH_{pzc}$  [6]. Ceci dit que l'adsorption des métaux lourds (cadmium, zinc et plomb) sur le charbon actif préparé par exemple avec de  $H_2SO_4$  pur à une température de carbonisation de  $500^\circ C$  doit se faire à des pH supérieur ou égal à 4.78. Le charbon actif commercial est caractérisé par un  $pH_{pzc} = 8.91 > pH$  des manipulations, ceci dit que ce charbon est caractérisé par une surface chargée positivement, il n'est pas bon adsorbant pour l'élimination des métaux lourds.

**Tableau 9:** pH charge nulle des charbons actifs étudiés.

Charbon actif	pH charge nulle
CA1	4.78
CA2	5.3
CA3	5.78
CA4	5.21
CA5	5.0
CA6	4.8
CAC	8.91

#### V.2.2.6. Analyse chimique par la méthode de Boehm

Cette méthode permet de calculer l'acidité et l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques. Les résultats sont exprimés en  $mmol.g^{-1}$  de matériau. Le tableau mentionné ci-dessous montre l'ensemble des résultats expérimentaux des fonctions de surface.

**Tableau 10:** Les fonctions acido-basiques des charbons actifs étudiés.

Charbon actif	Fonctions acides (mmol/g)	Fonctions basiques (mmol/g)	Fonctions acides/ Fonctions basiques
CA1	3.12	1.63	1.91
CA2	2.11	1.84	1.15
CA3	2.98	1.77	1.69
CA4	2.63	1.38	1.91
CA5	2.87	1.70	1.69
CA6	3.01	1.43	2.10
CAC	1.05	3.46	0.43

Les résultats ci-dessus montrent que le CA1 est caractérisé par la concentration la plus importante en fonctions acides. En général, les concentrations en fonctions acides de tous les charbons actifs préparés sont voisines, elles varient entre 2,11 pour le CA2 et 3,12 pour le CA1. Le charbon actif commercial est le moins riche en fonctions acides (1,05mmol/g).

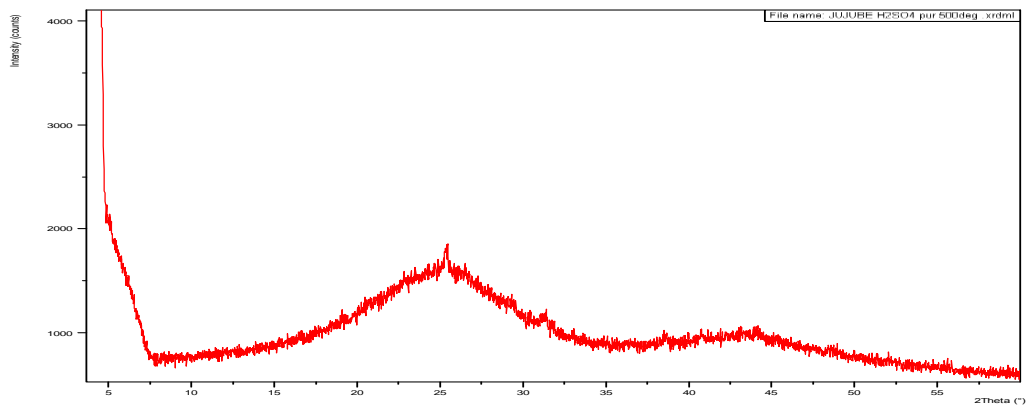
Tous les charbons actifs préparés sont caractérisés par des concentrations en fonctions basiques allant de 1,38 et 1.84. Le charbon actif commercial a la plus importante concentration en fonctions basiques (3.46mmol/g).

Le rapport entre les concentrations en fonctions acides et basiques d'un même type de charbon actif renseigne sur le caractère acide de ce dernier, plus ce rapport est important, plus l'acidité du charbon est importante. Le CA6 est caractérisé par un taux d'acidité de 2.10 tandis que le taux d'acidité du CAC est de 0,43. Le CA1 et CA4 ont pratiquement les mêmes taux d'acidité.

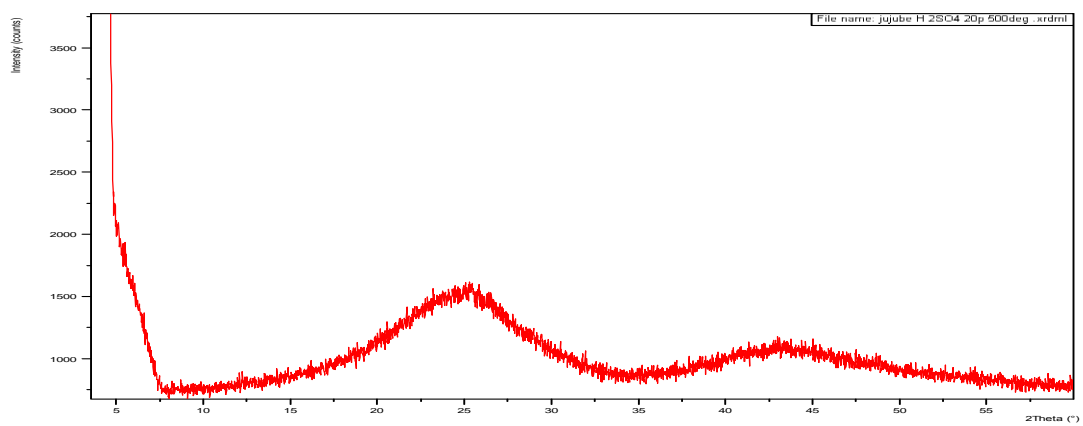
### V.2.2.7 Analyse spectrale du charbon actif

#### V.2.2.7.1. Analyse par diffraction de rayon X (DRX)

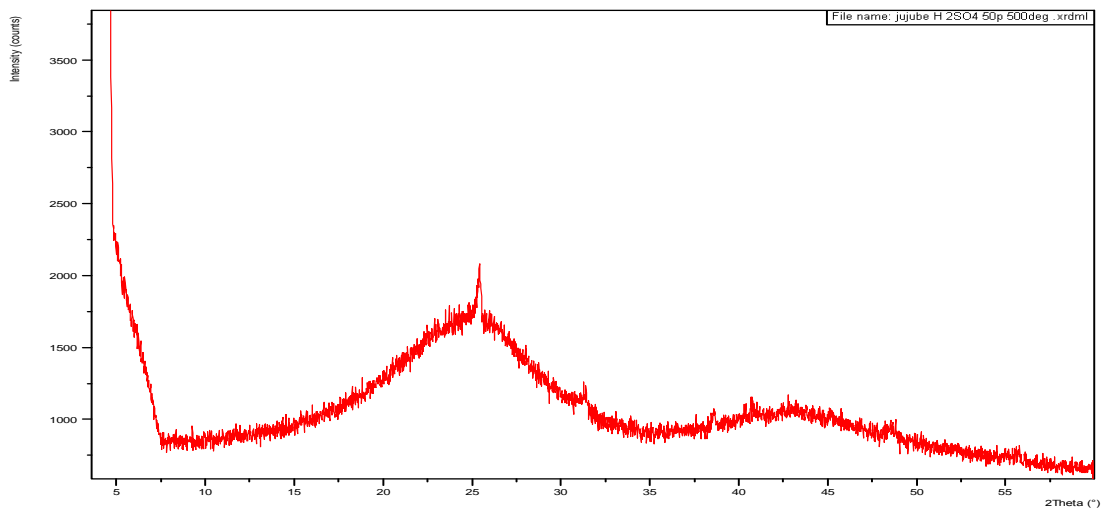
Les résultats de diffraction de rayon X des différents charbons actifs obtenus par l'activation chimique avec  $H_2SO_4$  sont représentés sur les figures suivantes:



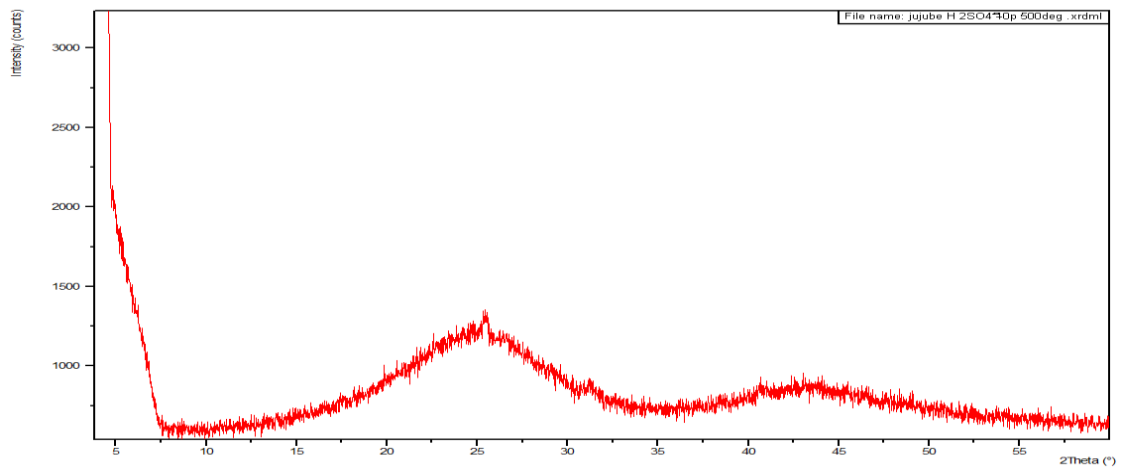
**Figure 20 :** Diagramme de diffraction des rayons X du charbon actif préparé CA1.



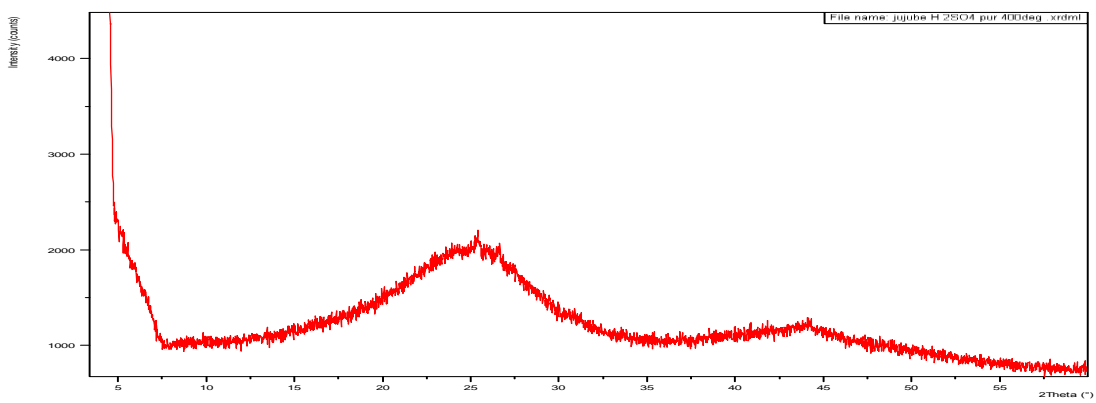
**Figure 21:** Diagramme de diffraction des rayons X du charbon actif préparé CA2.



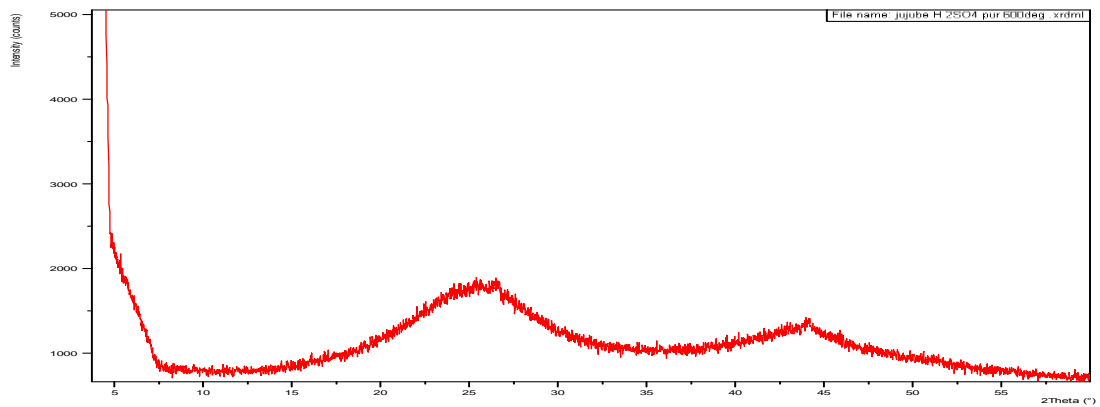
**Figure 22:** Diagramme de diffraction des rayons X du charbon actif préparé CA3.



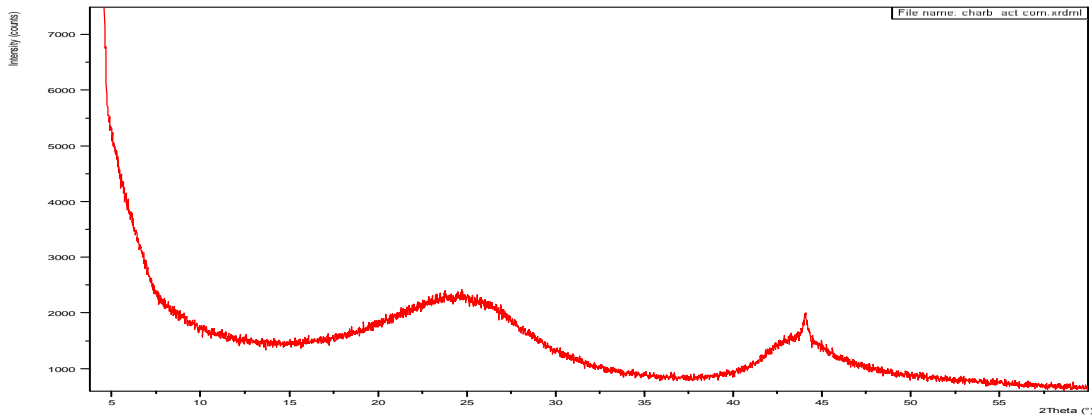
**Figure 23 :** Diagramme de diffraction des rayons X du charbon actif préparé CA4.



**Figure 24 :** Diagramme de diffraction des rayons X du charbon actif préparé CA5.



**Figure 25:** Diagramme de diffraction des rayons X du charbon actif préparé CA6.



**Figure 26** : Diagramme de diffraction des rayons X du charbon actif commercial CAC.

Les figures ci-dessus montrent en générale une structure amorphe de tous les charbons étudiés et une faible cristallinité des échantillons. Les diagrammes de diffraction de différents charbons actifs montrent presque la même allure et présentent les mêmes pics de diffraction à  $2\theta = 27^\circ$  et  $2\theta = 43^\circ$  qui sont attribués respectivement à la présence du carbone / graphite et l'hémicellulose déshydratée [7].

Le pic  $2\theta = 27^\circ$  correspond à la structure de couche hautement organisé de graphite avec une distance entre les couches de 0.34nm le long de l'orientation (002)[12]. Dans le même temps il y a des signaux de bruit correspondant à la poudre du charbon actif, révélant une structure essentiellement amorphe des charbons actifs. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la réaction de carbonisation de composés organiques consiste en la rupture des liaisons chimiques avec la température et la condensation en outre en composés actifs. Ces composés forment des couches de plans graphitiques typiques au cours de la carbonisation.

#### V.2.2.7.2. Analyse par spectroscopie infra rouge (IRTF)

La technique IRTF est indispensable pour l'identification des constituants des charbons actifs préparés. Les spectres d'analyse par infra-rouges du matériau brute et des charbons actifs préparés sont représentés sur les figures ci-après.

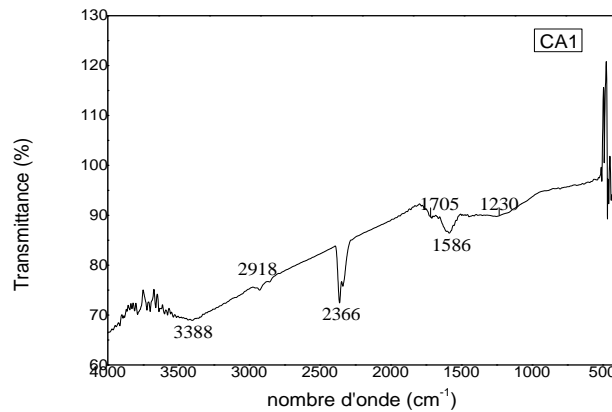


Figure 27: Spectre infrarouge du charbon actif préparé CA1.

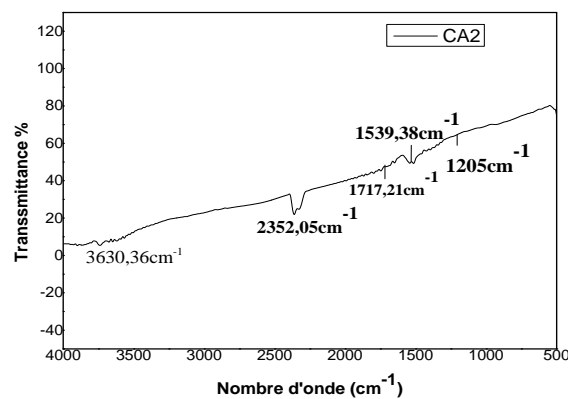


Figure 28: Spectre infrarouge du charbon actif préparé CA2.

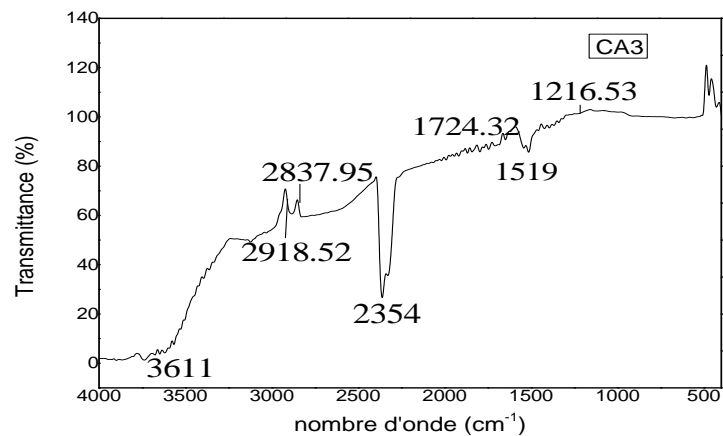


Figure 29 : Spectre infrarouge du charbon actif préparé CA3.

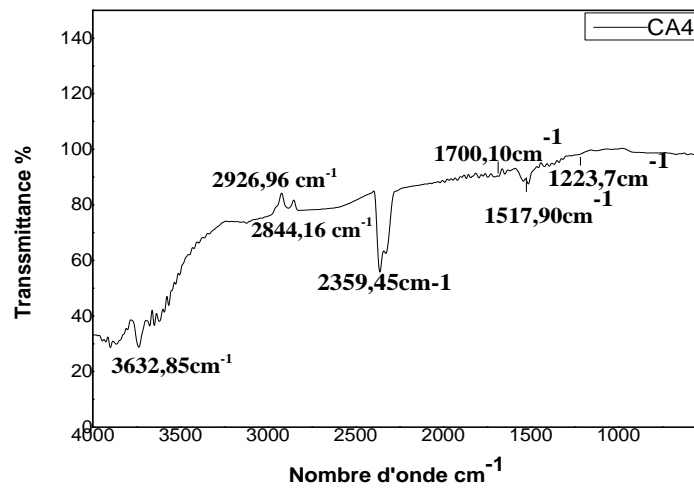


Figure 30 : Spectre infrarouge du charbon actif préparé CA4.

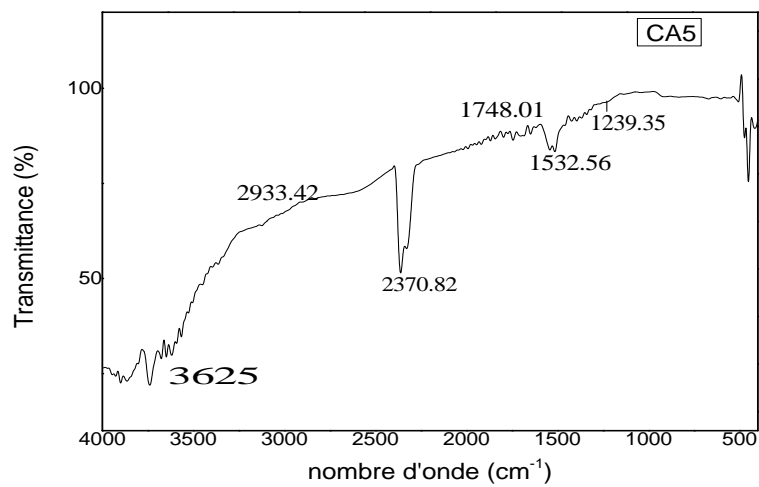


Figure 31 : Spectre infrarouge du charbon actif préparé CA5.

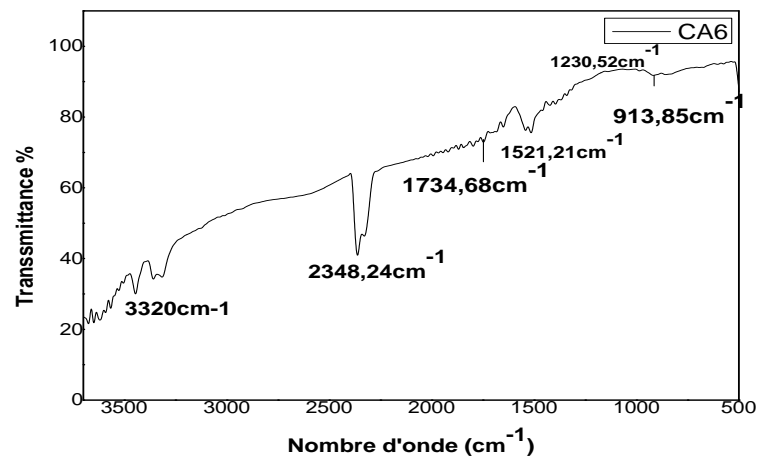


Figure 32 : Spectre infrarouge du charbon actif préparé CA6.

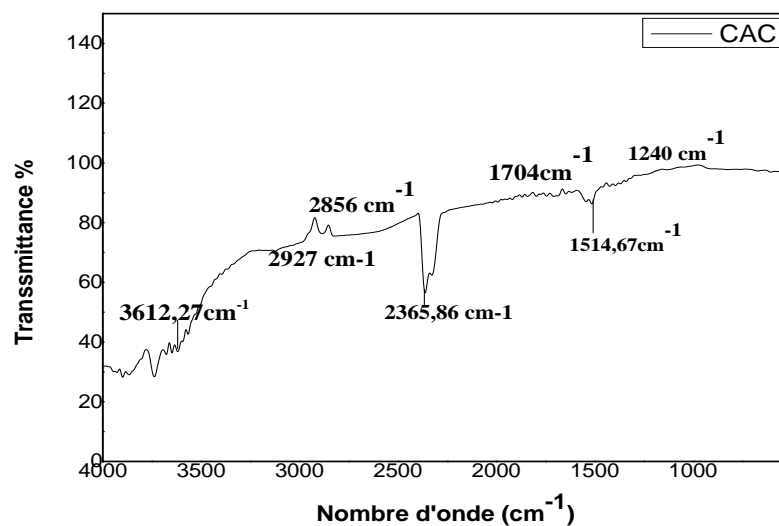


Figure 33 : Spectre infrarouge du charbon actif commercial.

L'analyse a été réalisée sur une plage de longueur d'ondes allant de 4000-400cm<sup>-1</sup>. La présence des groupements hydroxyles de la fonction phénolique et la fonction carboxylique offrent à la surface un caractère acide, tandis que la présence des fonctions carbonyle et quinone donnent un caractère basique à la surface des adsorbants. Nous avons constaté que les différents charbons actifs étudiés sont similaires, la seule différence réside dans l'intensité des pics, ce qui montre l'influence du traitement sur les caractéristiques du charbon actif obtenu.



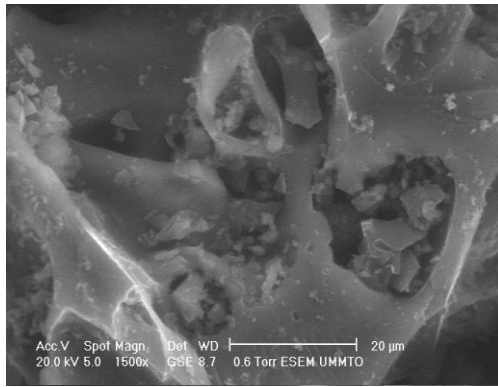
Sur les figures précédentes, nous avons présenté les principales bandes de vibrations des spectres IR pour les charbons actifs étudiés. Les principales bandes enregistrées sont situées dans la région  $3200-3650\text{cm}^{-1}$ ,  $2850-2930\text{cm}^{-1}$ ,  $2348-2370\text{cm}^{-1}$ ,  $1700-1748\text{cm}^{-1}$ ,  $1512-1539\text{cm}^{-1}$  et  $1205-1240\text{cm}^{-1}$ .

- Les bandes d'adsorption observées entre  $3200$  et  $3650\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la présence et à la vibration des groupements hydroxyles libres (OH) des alcools et des phénols [8].
- Les bandes observées entre  $2850$  et  $2930\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration de valence symétrique et asymétrique des liaisons C-H présentes dans les groupements alkyles, par exemple les groupements méthyles et méthylène [9 et 10].
- Les bandes observées dans l'intervalle  $2348-2370\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à la vibration de la valence asymétrique du  $\text{CO}_2$  [10] ou peuvent correspondre à la vibration de la triple liaison des nitriles  $\text{C}\equiv\text{N}$  [11].
- Les bandes observées dans l'intervalle  $1700-1748\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration des groupements carbonyle « C=O » présents dans des esters, aldéhydes, groupes cétone et des dérivés acétyles [8 et 9].
- Les bandes observées dans l'intervalle  $1512-1539\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à la vibration des liaisons C=C des aromatiques [8 et 9], ou peuvent impliquer le couplage entre la vibration de déformation angulaire N-H et celle de vibration C-N [10].
- Les bandes observées dans l'intervalle  $1205-1240\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à la vibration des liaisons C-O des alcools [10], des esters et éthers.

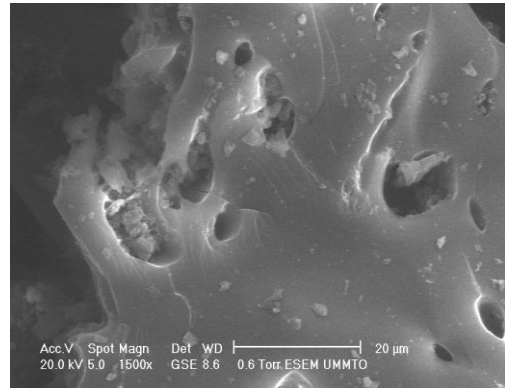
Les spectres infrarouges sont marqués par plusieurs bandes d'absorption, indiquant la complexité de la structure chimique superficielle des charbons actifs étudiés. Les résultats ont indiqué que les charbons étudiés présentent différents groupes fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, carboxyle et carbonyle, qui peuvent être des sites potentiels d'adsorption des métaux lourds. De plus, en raison de leur charge négative, les fonctions carboxyliques participent activement dans la fixation des ions métalliques. Il en est de même pour les liaisons  $-\text{OH}$ .

#### V.2.2.7.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

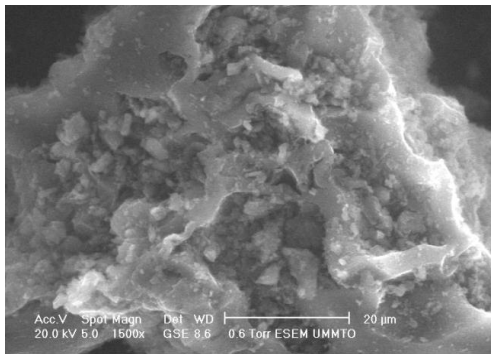
Les figures ci-dessous représentent les images réalisées par microscopie électronique à balayage sur les surfaces des charbons actifs étudiés.



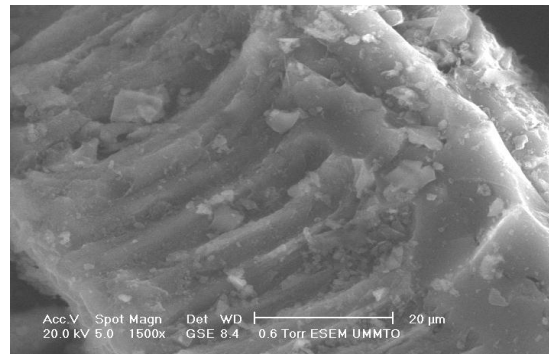
**Figure 34:** image du microscope électronique du CA1.



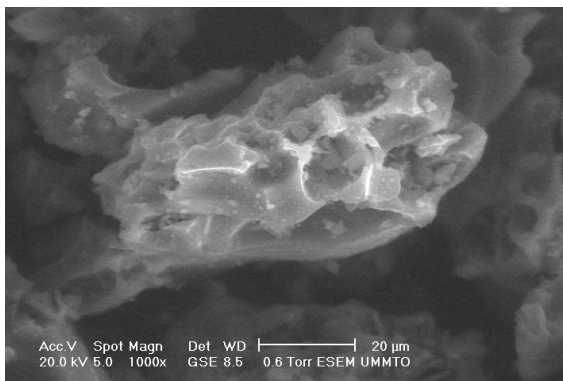
**Figure 35:** image du microscope électronique du CA2.



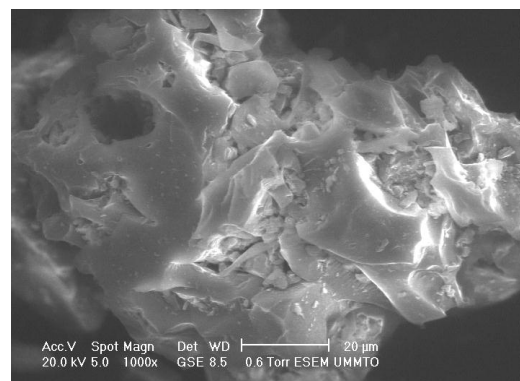
**Figure 36:** image du microscope électronique du CA4.



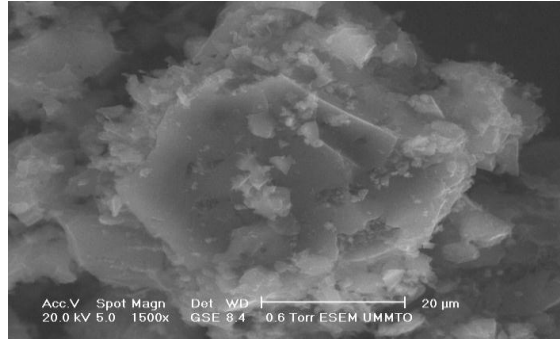
**Figure 37:** image du microscope électronique du CA3.



**Figure 38:** image du microscope électronique du CA5.



**Figure 39:** image du microscope électronique du CA6.



**Figure 40:** image du microscope électronique du charbon actif commercial.

Les images de MEB (obtenues par diffusion des électrons secondaires à une échelle de 20 $\mu$ m) de la surface des charbons actifs préparés CA1, CA5, CA6 et CA3 montrent que la surface de ces derniers est bien développée. Un meilleur développement caractérise le charbon actif commercial sa structure est semblable à celle obtenue avec le CA4 qui démontre une structure poreuse plus homogène et plus développées en comparaison avec les autres charbons actifs préparés. Le CA2 de sa part, présente moins de reliefs et d'irrégularités.

### **Conclusion :**

Ce chapitre a été consacré pour la caractérisation des charbons actifs préparés par activation chimique avec de l'acide sulfurique à différents taux de pureté et du charbon actif commercial par l'exploitation des méthodes physiques et chimiques.

L'ajout de l'acide sulfurique permet un meilleur développement de la surface active des charbons actifs préparés. En effet, sa diffusion à l'intérieur du matériau conduit à une fragilisation de la structure de ce matériau en influençant la décomposition thermique par le jeu du rôle d'un agent déshydratant. L'activation chimique réduit la formation des goudrons et empêche la contraction des particules conduisant ainsi à un meilleur charbon actif.

L'analyse IFTR a permis d'identifier les différentes fonctions existantes sur la surface des charbons actifs préparés. L'analyse IFTR a mis en évidence la présence aussi bien des groupements fonctionnels acides de plusieurs types, à savoir carboxyliques, phénoliques, lactoniques, etc. mais aussi des groupements basiques. Le rapport entre le taux de fonctions acides et basiques déterminé par le dosage de Boehm renseigne sur

l'acidité de la surface de l'échantillon et sur sa capacité d'élimination des impuretés désirées.

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a démontré que les échantillons des charbons présentent des surfaces poreuses développées aussi bien pour les charbons actifs préparés et pour le charbon actif commercial.

**Références bibliographiques :**

- [1] **B.C.Elhocine**, 2011 «effets antioxydants et immunomodulateurs d'une plante médicinale nord-africaine, zizyphus lotus L. (Sedra): étude des différents extraits», thèse de doctorat, université de Tlemcen
- [2] **B.Niticharoenwong, A.Shotipruk, O.Mekasuwandumrong, J.Panpranot et Bunjerd Jongsomjit**, 2013 «Characteristics of Activated Carbons Derived from Deoiled Rice Bran Residues», Chem. Eng. Comm., 200, pp: 1309–1321
- [3] **S.Denich**, 2011 « Development and characterization of pellet activated carbon from new precursor», these de doctorat, National Institute of Technology, Rourkela.
- [4] **A.O Dada Dada, A.P.Olalekan, A.M.Olatunya et O.DADA**, 2012 «Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of  $Zn^{2+}$  Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk», IOSR Journal of Applied Chemistry, 3, pp: 38-45
- [5] **M.M. Ambursa U.Z.Faruk, A.Uba, D.M.Sahabi, F.A.Atiku et R.A. Koko**, 2011 «Comparative efficiency of base activated carbon and acid activated carbon for sorption of heavy metals from waste water», J. Chem. Pharm. Res.3, pp:732-741
- [6] **M.A.P.Cechinel, S.M.Arruda.G Ulson de Souza, A.A.Ulson de Souza**, 2013 «Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone», journal of cleaner production, pp:1-8
- [7] **F.Benamraoui**, 2014 « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture », mémoire de magister, UFAS
- [8] **T.Yang et A.C.Lua**, 2003 « Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation», 267, p: 408–417
- [9] **Abdel-Nasser et A. El-Hendawy**, 2006 «Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions», journal of analytical and applied pyrolysis, 75, p:159–166
- [10] **R.M.Silverstein, G.C.Bassler et T.C.Morrill**, 1991 « Identification spectrométrique de composés organiques», livre, édition de Bouek.
- [11] **H.Aksas**, 2013 « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels », thèse de doctorat, université de Boumerdes.
- [12] **Lua AC, Yang T**, 2004 «Effect of activated temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. Journal of Colloid Interface Science. 274, p:594-60

A decorative red border with a wavy, ribbon-like shape that frames the text.

**Chapitre IV :  
les essais d'adsorption**

## V. Adsorption des métaux lourds sur le charbon actif

### V.1. Introduction

Cette partie du travail traite les essais d'adsorption de trois métaux lourds (plomb, zinc et cadmium) sur le charbon actif préparé par activation chimique avec l'acide sulfurique pur à une température de carbonisation de 500°C « CA1 ».

L'influence des différents paramètres sur ce processus d'adsorption a également été étudiée. La cinétique d'adsorption a été mise en évidence et modélisée grâce à l'exploitation de trois modèles empiriques: pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre et modèle de diffusion intraparticulaire.

En dernier lieu, nous avons étudié les isothermes d'adsorption des trois métaux sur le charbon actif: CA1. Afin de modéliser ces isothermes, quatre modèles ont été exploités, modèle de Langmuir, modèle de Freundlich, modèle de Dubinin-Redushkevich (DR) et modèle de Timkin.

### V.2. Préparation des solutions mères utilisées

#### V.2.1. Préparation de la solution du plomb (1g/L)

Cette solution est préparée en faisant dissoudre 1.615g de nitrates du plomb ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) dans 1 L d'eau distillée.

#### V.2.2. Préparation de la solution du zinc (1g/L)

Cette solution est préparée en faisant dissoudre 4.443g de sulfate de zinc sept hydraté ( $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) dans 1 L d'eau distillée.

#### V.2.3. Préparation de la solution du cadmium (1g/L)

Cette solution est préparée en faisant dissoudre 6.915g de sulfate de cadmium huit hydraté ( $\text{Cd}(\text{SO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) dans 1 L d'eau distillée.

### V.3. Méthode et appareil de dosage des métaux lourds

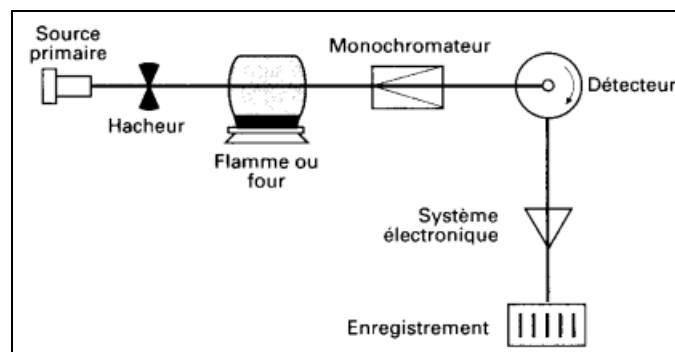
Les solutions préparées ont été analysées par l'utilisation du spectromètre d'adsorption atomique (SAA). La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode de dosage d'éléments chimiques fondée sur l'absorption des radiations atomiques en phase vapeur. Cette technique permet de doser pratiquement toute sorte d'échantillon, un ou plusieurs éléments prédéfinis choisis dans une liste contenant environ 70 métaux et non métaux.

Elle se base sur le phénomène nommé absorption par résonance dans les gaz où la concentration est reliée à l'intensité de l'adsorption selon la loi de Beer-Lambert  $A = \epsilon \cdot L \cdot C$  qui relie l'absorbance  $A$  à la concentration  $C$ , et qui permet de déterminer le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  en connaissant la longueur  $L$  de la cellule. [1]

Le principe de la technique réside dans le fait qu'un élément est dosé en mesurant son absorption lorsqu'il est excité par une source lumineuse de longueur d'onde spécifique, à travers un ensemble d'atome de plus faible énergie. L'énergie fournie à l'atome provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse ou à décharge. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique à l'élément recherché et passe à un état d'excitation.

Le spectroscope d'absorption atomique contient les éléments de base suivants:

- Une source de lumière (source primaire) qui produit une radiation caractéristique de l'élément à doser à la longueur d'onde  $\lambda_0$ ;
- Un système pour moduler le rayonnement provenant de la source ;
- Un atomiseur 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 celle à la longueur d'onde  $\lambda_0$ ;
- Un détecteur couplé à un système électronique pour enregistrer et traiter les signaux. [2]



**Figure 41:** Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique.

### V.3.1. Les essais d'adsorption

#### V.3.1.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué d'un béccher de 1L muni d'un barreau et déposé sur un agitateur magnétique. L'agitation magnétique assure le contact adsorbant-adsorbat.



### V.3.1.2. La procédure expérimentale

Toutes les expériences de ce travail ont été menées dans le même dispositif expérimental sauf pour l'étude de l'effet de la température là où un dispositif permettant de fixer la température a été mis en place.

Des solutions de zinc, de cadmium et du plomb à concentrations initiales connues sont versées dans le réacteur expérimental et maintenues en agitation pendant 3h pour assurer l'équilibre, sauf pour l'étude de la cinétique où des prélèvements ont été effectués chaque 5 minutes, puis 10 minutes et ensuite 20 minutes jusqu'à atteindre un temps de 140 minutes.

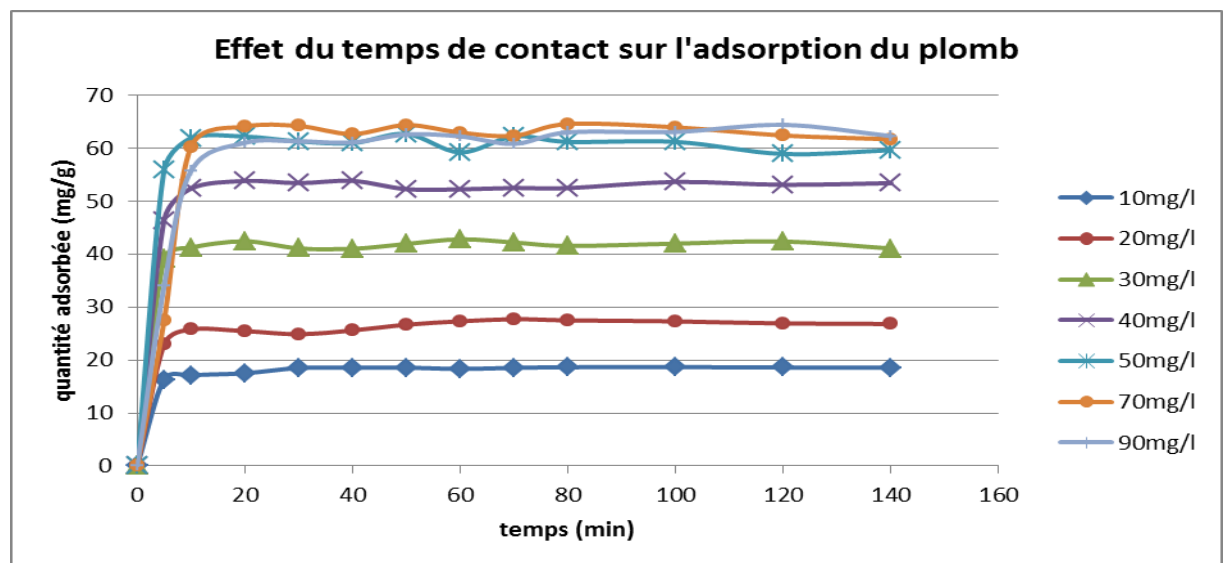
Les échantillons prélevés ont été mis dans des tubes à essai avec une goutte d'acide sulfurique afin de les conserver et empêcher tout phénomène de complexation. La concentration résiduelle des échantillons prélevés a été déterminée au moyen d'un spectromètre d'adsorption atomique (SAA).

### V.3.1.3. Influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption

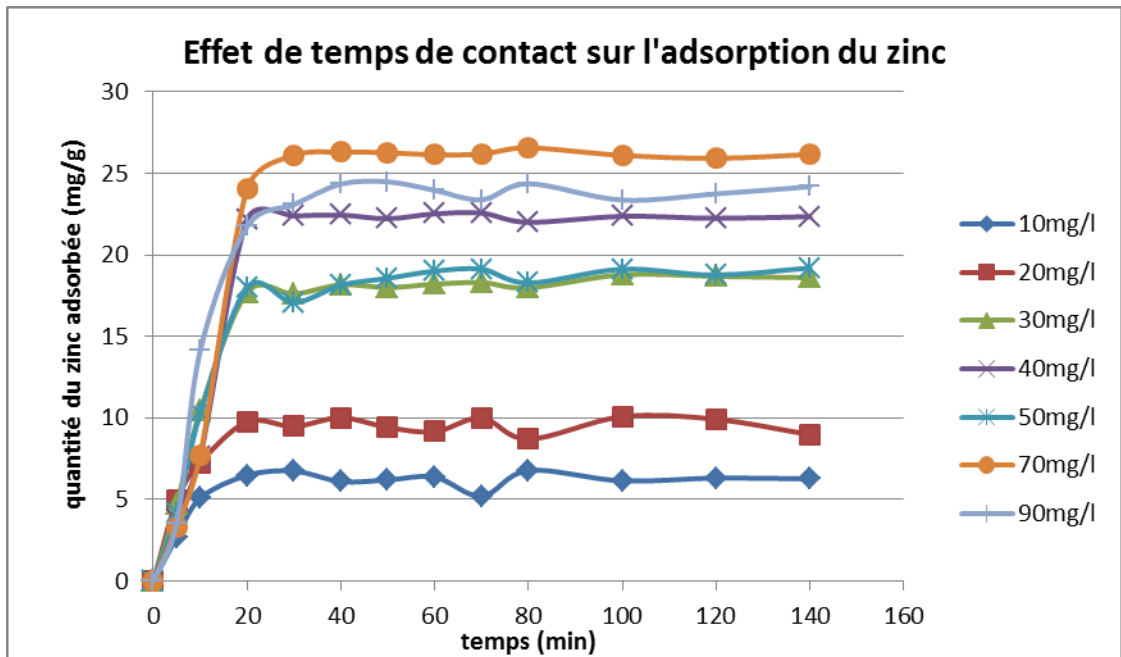
- **effet du temps de contact**

L'effet de temps de contact a été conduit dans le dispositif expérimental décrit précédemment. Les conditions expérimentales sont :  $\text{pH}=6.1\pm 0.1$ ,  $T=25\pm 5^\circ\text{C}$ ,  $S/L=0.5\text{g/L}$ .

Les courbes correspondent aux cinétiques d'adsorption des trois métaux lourds (plomb, zinc et cadmium) sur le charbon actif préparé: CA1 sont représentées par les figures suivantes:

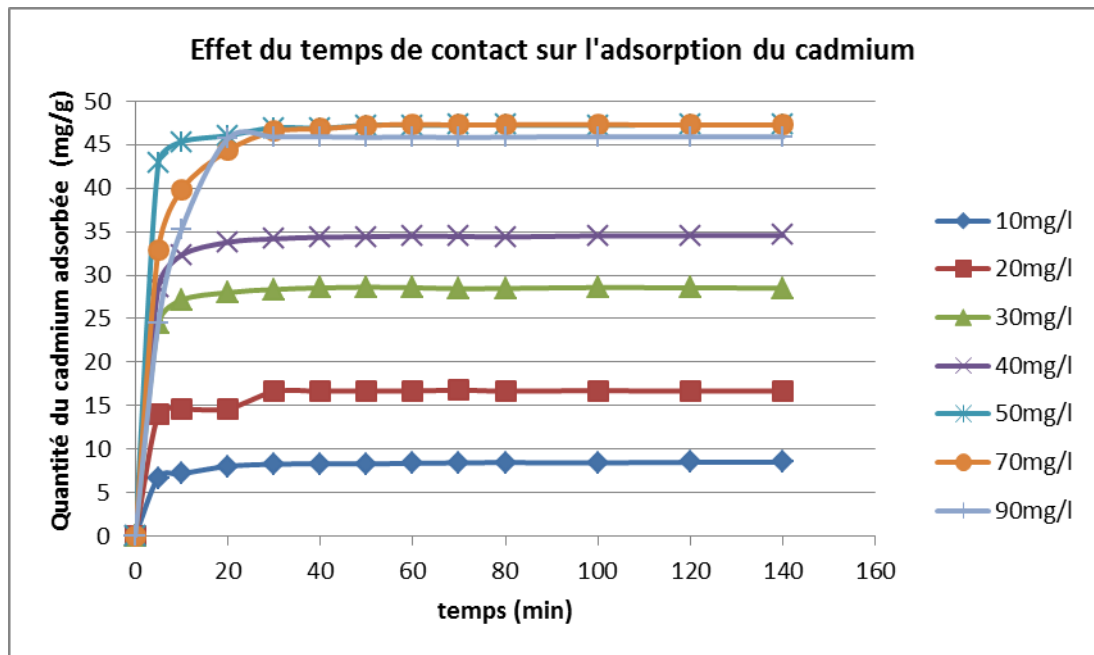


**Figure 42:** Effet du temps de contact sur la quantité du plomb adsorbée sur le CA1,  $[\text{pH}=6.1\pm 0.1, T=25\pm 5^\circ\text{C}, C_{\text{charbon actif}}=0.5\text{g/L}]$ .



**Figure 43:** Effet du temps de contact sur la quantité du zinc adsorbée sur le CA1  

[pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C<sub>charbon actif</sub>=0.5g/L).



**Figure 44 :** Effet du temps de contact sur la quantité du cadmium adsorbée sur le CA1  

[pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C<sub>charbon actif</sub>=0.5g/L).

Les courbes tracées montrent que l'équilibre est rapidement atteint pour les trois métaux. L'adsorption est très rapide au début du contact entre l'adsorbé et l'adsorbant suite à l'existence d'un nombre important de sites libres, ce qui explique la pente importante des courbes au bout des premières minutes de contact. La fixation des métaux lourds devient de plus en plus lente au fur et à mesure que les sites d'adsorption

se remplissent [3]. Le mécanisme d'adsorption en deux étapes avec la première rapide et quantitativement dominante et la seconde plus lente et quantitativement négligeable, est largement rapporté dans la littérature [4].

Le charbon actif CA1 montre une bonne performance durant les 20 premières minutes d'adsorption du plomb, du zinc et du cadmium puis se stabilise pour atteindre l'équilibre. Ceci signifie que la résistance de transfert de masse du plomb, du zinc et du cadmium sur la surface d'adsorption est faible [5]. L'adsorption du plomb est plus rapide que celle du cadmium, puis le zinc en dernier lieu. Dans le cas de CA1, les quantités maximales adsorbées sont respectivement 65.56mg/g ; 47.34mg/g et 26.56mg/g pour le plomb, le cadmium et le zinc. Le même ordre de priorité d'adsorption a été reporté dans la littérature, Minciva et al. [9] ont démontré que l'ordre de capacité d'adsorption (mg/g) des ions métalliques est  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ .

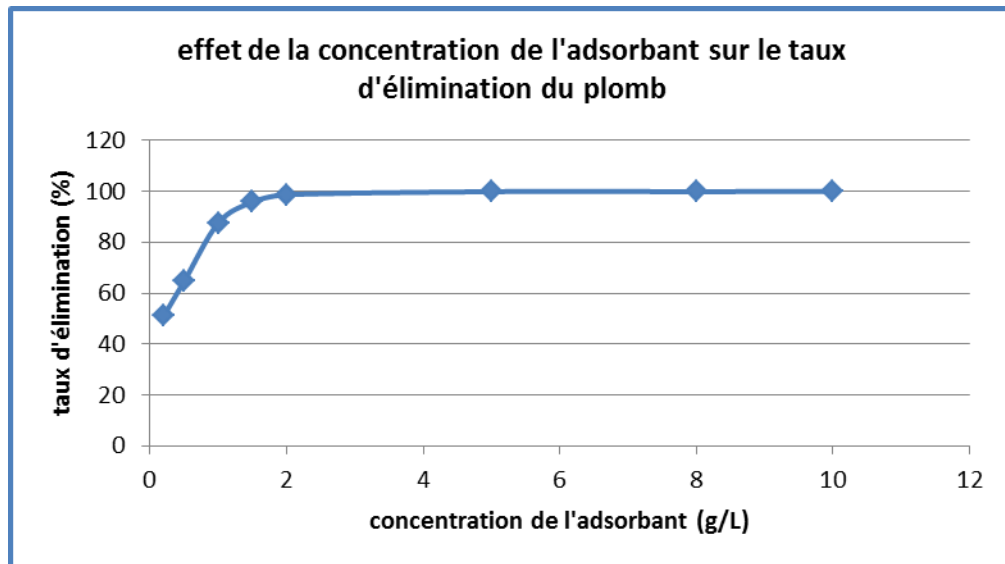
- **Effet de la concentration initiale de l'adsorbat**

Pour l'étude de l'effet de la concentration initiale de l'adsorbat, des solutions de concentrations en métaux lourds comprises entre 10 et 90 mg/l sont préparées pour chaque métal. Les figures précédentes montrent que l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat conduit à une augmentation de la quantité adsorbée pour tous les métaux, ainsi pour le CA1, la quantité maximale du plomb adsorbée, par exemple, est passé de 18.68mg/g à 64.4mg/g quand la concentration initiale de ce métal passe de 10 à 90 mg/l. ceci peut être expliqué par l'augmentation du gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant [4].

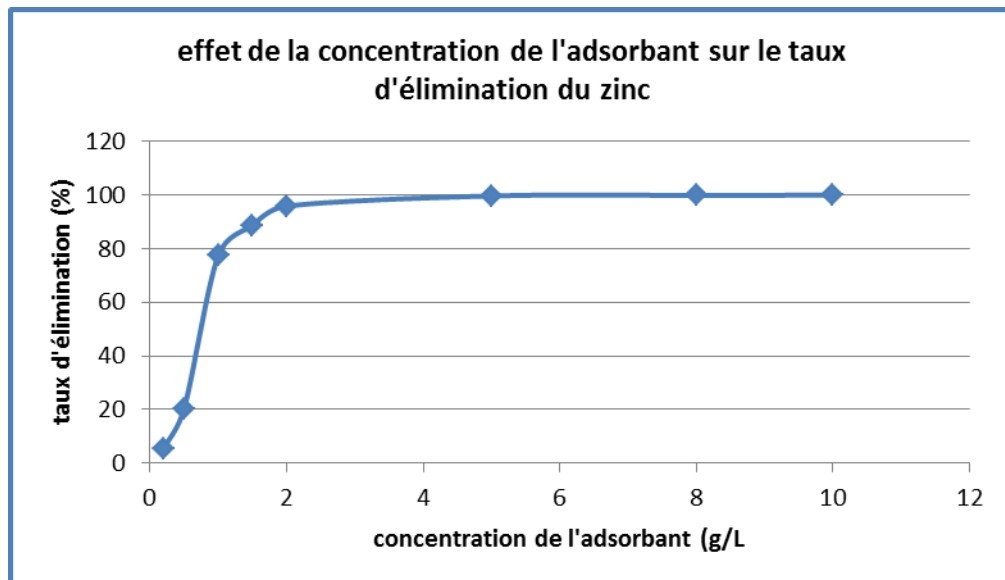
La concentration initiale des métaux lourds fournit une force motrice importante pour vaincre la résistance de transfert de masse d'ions de métaux lourds entre les deux phases, aqueuse et solide, et par conséquent, une concentration initiale plus élevée du métal permettra d'améliorer la capacité d'adsorption [7].

- **effet de la concentration de l'adsorbant**

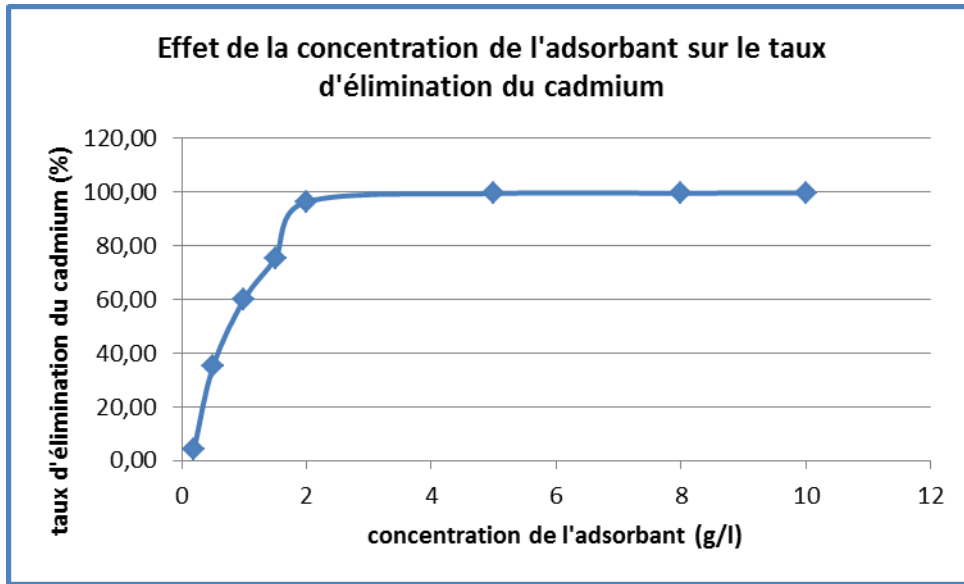
Les figures suivantes représentent l'évolution du taux d'élimination des métaux avec l'augmentation de la concentration du charbon actif:



**Figure 45:** Effet de la concentration de CA1 sur le taux d'élimination du plomb  
[pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C<sub>plomb</sub>=50mg/L].



**Figure 46:** Effet de la concentration de CA1 sur le taux d'élimination du zinc  
[pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C<sub>zinc</sub>=50mg/L].



**Figure 47:** Effet de la concentration de CA1 sur le taux d'élimination du cadmium  
[pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C<sub>cadmium</sub>=50mg/L].

L'étude de l'effet de la concentration du charbon actif sur le processus d'adsorption montre qu'une concentration de 5g/L du charbon actif préparé « CA1 » permet une élimination maximale des trois métaux étudiés (Pb, Zn et Cd). L'augmentation de la concentration du charbon actif de 0.2g/L à 10g/L conduit à l'augmentation du taux d'élimination des trois métaux lourds. Lorsque la concentration du charbon actif dépasse 5g/l, la quantité adsorbée reste pratiquement constante.

Le taux d'élimination du plomb passe de 50.95 à 99.97% ; de 5.50 à 99.9% pour le zinc et de 4.37 à 99.73% pour le cadmium et cela pour des masses du charbon allant de 0.2g à 10g. Ce phénomène s'explique par l'augmentation de nombre de sites actifs intervenant dans le phénomène d'adsorption avec l'augmentation de la masse de charbon actif mise en contact avec la même quantité d'adsorbant [6,7].

La quantité maximale adsorbée est constatée pour une dose de charbon actif de 5g/l,

- **Effet de la taille des particules de l'adsorbant**

La taille des particules est un facteur important affectant la capacité d'adsorption. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant:

**Tableau 11:** Influence de la taille des particules sur la capacité d'adsorption.

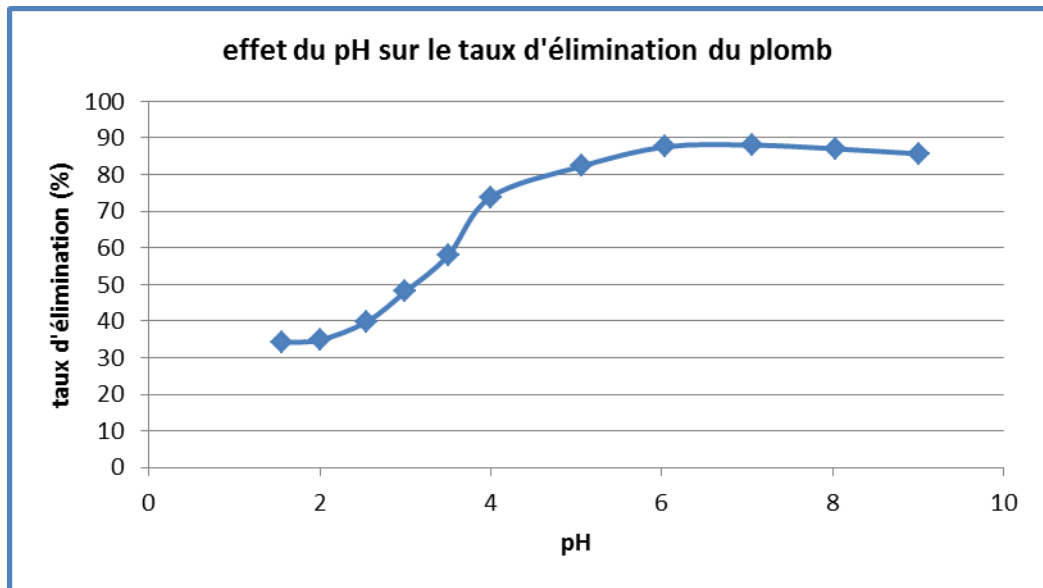
La taille de l'adsorbant ( $\mu\text{m}$ )	Quantité adsorbée (mg/g)		
	Quantité adsorbée (plomb)	Quantité adsorbée (zinc)	Quantité adsorbée (cadmium)
<100	<b>87,60</b>	<b>77,52</b>	<b>76,85</b>
100-200	<b>84,76</b>	<b>70,47</b>	<b>70,18</b>
200-500	<b>80,09</b>	<b>57,30</b>	<b>62,33</b>
500-800	<b>68,98</b>	<b>55,90</b>	<b>55,51</b>

Ces résultats permettent de déduire que la quantité adsorbée augmente avec la diminution de la taille des particules, plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente et plus l'adsorption augmente [8]. L'adsorption est un phénomène de surface, donc une taille plus petite de particules d'adsorbant offre une surface relativement plus grande et plus accessible et donc une adsorption plus importante à l'équilibre [10].

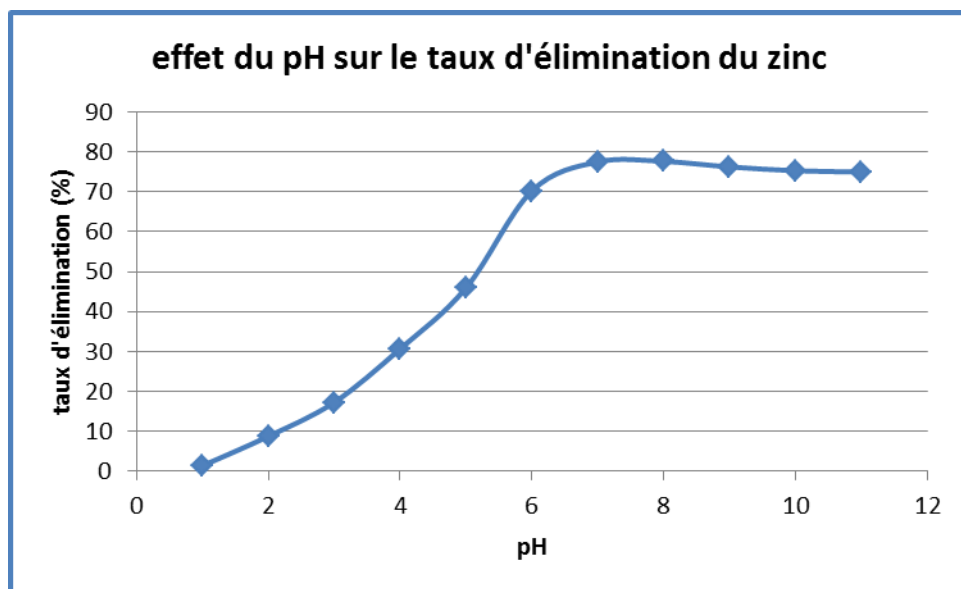
- **effet du pH initial de la solution**

L'effet du pH sur la capacité d'adsorption peut être attribué à la forme chimique de métaux lourds dans la solution à un pH spécifique, soit sous forme ionique pur ou sous forme d'hydroxyle. A faible pH, les ions de métaux sont présents sous la forme de  $M^{2+}$  et  $M(OH)^+$ . Cela conduit à une concurrence effective entre  $H^+$  et  $H_3O^+$  [11,12].

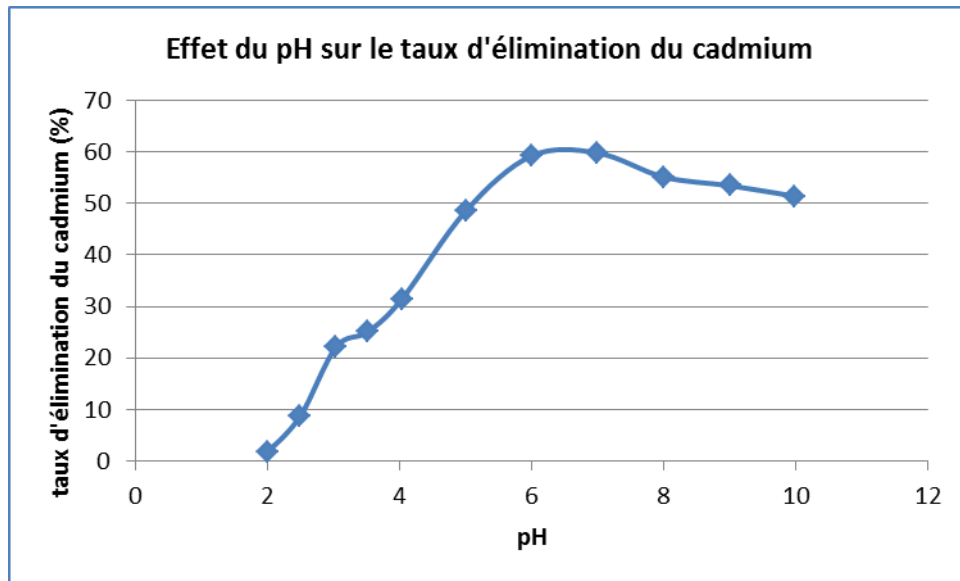
Afin d'établir l'effet du pH sur l'adsorption des métaux lourds, l'adsorption des trois métaux lourds a été effectué pour des valeurs du pH allant de 1 à 10. Les expériences sont réalisées dans le réacteur décrit précédemment, des solutions de 100ml contenant l'adsorbat à une dose de 50mg/l à différents pH ont été mises en contact avec 0.1 gramme d'adsorbant et agitées pendant 3h à une température ambiante. Les figures suivantes montrent l'évolution du taux d'élimination du plomb, zinc et cadmium en fonction du pH de la solution.



**Figure 48:** Effet du pH sur le taux d'élimination du plomb [ $T=25\pm 5^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\text{CAI}}=1\text{g/l}$ ,  $C_{\text{plomb}}=50\text{mg/L}$ ].



**Figure 49:** Effet du pH sur le taux d'élimination du zinc [ $T=25\pm 5^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\text{CAI}}=1\text{g/l}$ ,  $C_{\text{zinc}}=50\text{mg/L}$ ].



**Figure 50:** Effet du pH sur le taux d'élimination du cadmium [ $T=25\pm 5^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{CAI}=1\text{g/l}$ ,  $C_{\text{cadmium}}=50\text{mg/L}$ ].

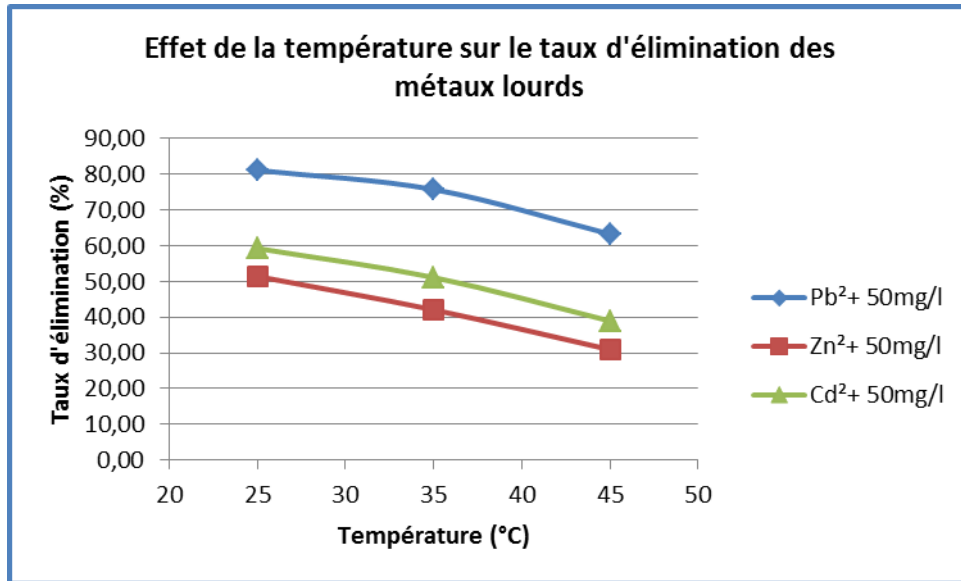
Les graphes montrent que le taux d'élimination augmente avec le pH jusqu'à atteindre un maximum dans un domaine de pH 6–7 puis décline rapidement.

Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination des métaux augmente avec l'augmentation des valeurs du pH jusqu'à atteindre un maximum à un pH égal à 6.0 puis décline rapidement. A faibles valeurs du pH, la concentration en ions  $\text{H}^+$  est largement supérieure à celle des ions métalliques, ce qui induit à leur compétition pour l'occupation des sites actifs. A des valeurs de pH plus élevées, la concentration des ions  $\text{OH}^-$  en solution augmente, ce qui conduit à la formation des hydroxydes métalliques caractérisés par une faible affinité pour les sites de surface du charbon actif [12].

- **Effet de la température**

Pour l'étude de l'influence de la température sur la quantité des métaux lourds adsorbés, des solutions de 100ml contenant l'adsorbat à une dose de 50mg/l à différentes températures ont été mises en contact avec 0.1 gramme d'adsorbant et agitées pendant 3h à un pH de 6. La figure N° 51 montre l'évolution du taux d'élimination du plomb, du zinc et du cadmium en fonction de la variation de la température.



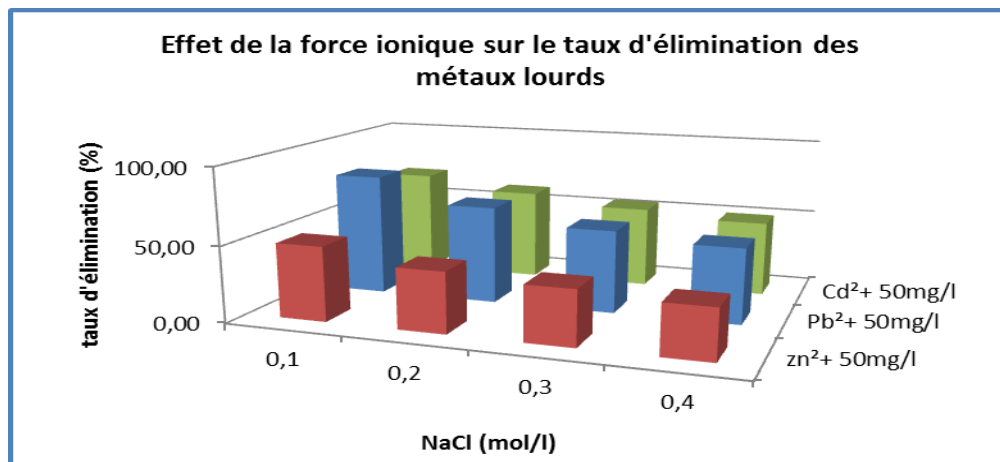


**Figure 51:** Effet du pH sur le taux d'élimination des métaux lourds.

Une augmentation de la température provoque une diminution du taux d'élimination des trois métaux lourds, ceci confirme que le phénomène d'adsorption est exothermique [13].

- **Effet de la force ionique**

Les eaux usées industrielles et les eaux naturelles contiennent souvent des sels, ce qui peut interférer avec l'absorption de métaux lourds [14]. L'effet des différentes concentrations de NaCl sur l'élimination des métaux lourds a été étudié. Des solutions de 50mg/l de chaque adsorbat ont été préparées, auxquelles on leur a ajouté des concentrations croissantes en NaCl (0.1mol/L, 0.2mol/L, 0.3mol/L et 0.4 mol/L), mises en contact avec le charbon actif à une concentration de 1g/L, maintenues en agitation pendant 3h.



**Figure 52 :** Effet de la force ionique sur le taux d'élimination des métaux lourds.

Le graphe montre que l'augmentation de la concentration de NaCl conduit à la diminution du taux d'élimination des métaux lourds, plomb, zinc et cadmium.

L'augmentation de la concentration en ions chlorure diminue considérablement l'adsorption des métaux lourds pour le charbon actif étudié. Ceci est dû à la formation des chloro-complexes Pb-Cl, Zn-Cl, Cd-Cl plus stables et moins adsorbés sur le charbon actif ainsi que la compétition de ces derniers pour l'occupation des sites d'adsorption [10].

Deux types de complexes peuvent se former durant l'adsorption: des complexes à sphère interne et des complexes à sphère externe [14]. Dans le premier cas, les molécules ou les ions adsorbés forment des liaisons covalentes avec les groupements fonctionnels de surface d'adsorbant. Par contre dans le deuxième cas, aucune forme de liaisons covalentes n'a lieu. Ainsi, d'autres interactions telles que l'attraction électrostatique, les liaisons à hydrogène sont responsables de l'adsorption.

La diminution de la quantité des métaux lourds adsorbée avec l'augmentation de NaCl peut donc s'expliquer par la formation des complexes à sphère externe, par échange de cations au niveau des sites d'adsorption résultant des interactions entre les ions métalliques et la charge négative de surface. Par conséquent, l'augmentation de la concentration de Na<sup>+</sup> peut augmenter la compétition avec les ions métalliques pour les sites d'adsorption sur les charbons actifs, réduisant ainsi l'adsorption [10,14].

- **effet de la compétition des métaux**

Des concentrations identiques en plomb, zinc et cadmium (50mg/l) ont été mélangées et mises en contact avec du charbon actif à une concentration de 1 g/L et à un pH fixé à 6. Le mélange est maintenu en agitation pendant 3h à une température ambiante.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous:

**Tableau 12:** Influence de la compétition des métaux sur leurs taux d'élimination.

mélange	taux d'élimination (%)		
	(Pb <sup>2+</sup> )	(Zn <sup>2+</sup> )	(Cd <sup>2+</sup> )
Cd+Zn	0	47,95	60,27
Pb+Zn	78,21	62,86	0
Cd+Pb	74,60	0	46,38
Cd+Pb+Zn	64,41	36,03	40,91

Du tableau, nous déduisons que le taux d'élimination du plomb est plus important que celui du zinc et du cadmium. Il est estimé à 64.41% contre 40.91% d'élimination du cadmium et 36.03% d'élimination du zinc. Dans tous les cas, l'ordre d'élimination des trois métaux est toujours respecté ( $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ ) [9].

#### V.4. modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est l'une des caractéristiques les plus importantes et déterminantes de l'efficacité d'adsorption. Le transfert de l'adsorbat de la solution à la surface du solide s'effectue suivant plusieurs étapes, une ou une combinaison de ces étapes contrôlent la vitesse d'adsorption [15]. La vitesse du processus cinétique est déterminée par la vitesse du processus le plus lent. Pour la modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption, les modèles décrits précédemment ont été testés afin de déterminer le modèle le plus représentatif qui décrit le mieux le phénomène étudié

L'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux ont été déterminés en se basant d'une part sur les coefficients de corrélations  $R^2$  (plus il est proche de 1 plus le modèle est convenable) et d'autre part sur le module de déviation relative de l'erreur APE (average percentage error) (plus l'APE est faible, plus le modèle est représentatif). Le module de déviation permet l'évaluation de l'écart moyen entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle [16]. La formule d'APE est donnée en fonction des quantités expérimentales et théoriques adsorbées.

$$APE = \frac{100}{N} \cdot \left[ \sum_1^N \left| \left( q_{t_{exp}} - q_{t_{cal}} \right) / q_{t_{exp}} \right| \right]$$

$q_{t_{exp}}$  et  $q_{t_{cal}}$  sont respectivement les quantités expérimentale et théorique à l'instant t.

N : nombre des points expérimentaux.

##### V.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Ce système peut être décrit par la relation:  $\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$

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

$q_t$  (mg/g): quantité adsorbée à l'instant t.

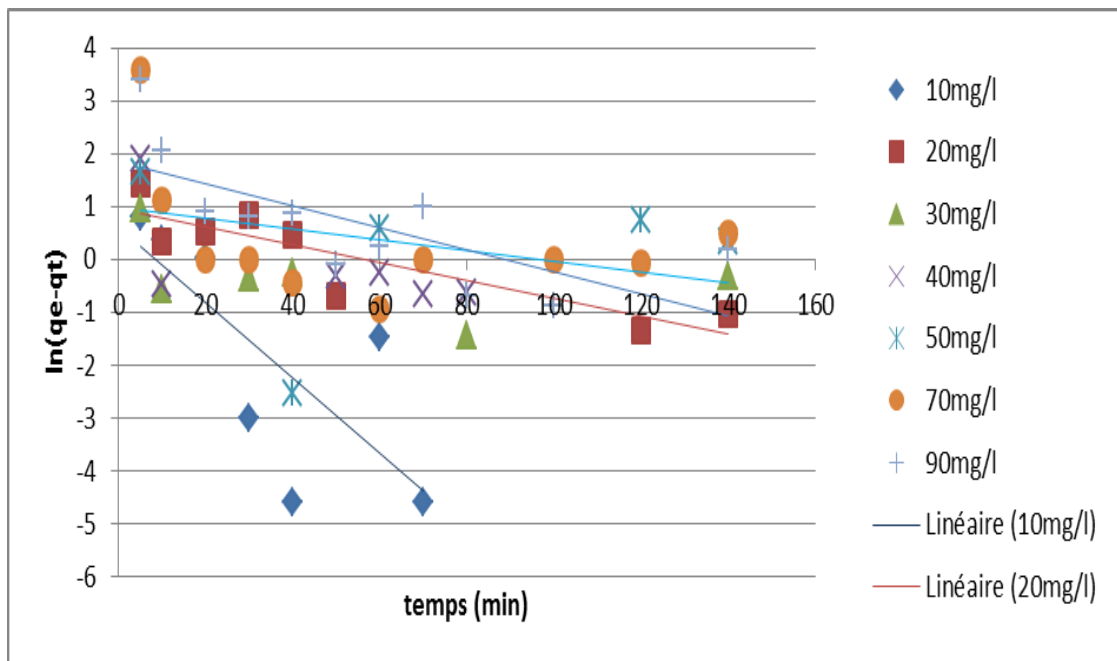
$k_1$ : constante de vitesse de Lagergren.

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  ( $t=0, q=0$  et à  $t=t$  et  $q=q_t$ ) permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergren:  $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

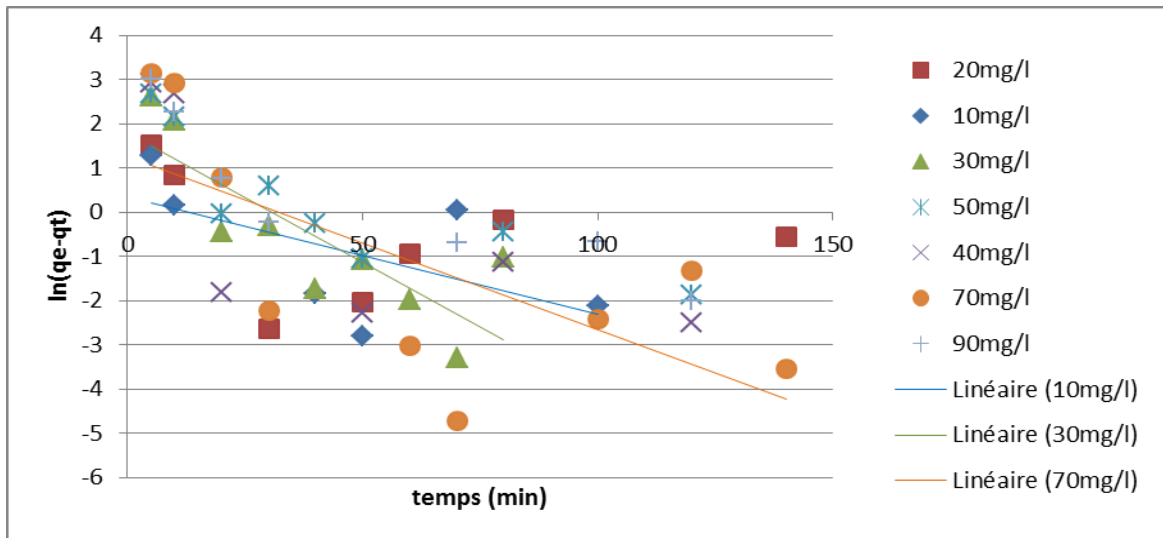
Le tracé la courbe  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  permet de déterminer la constante  $K_1$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .

Les paramètres de ce modèle pour les différents systèmes étudiés ont été rassemblés dans les tableaux ci-après.

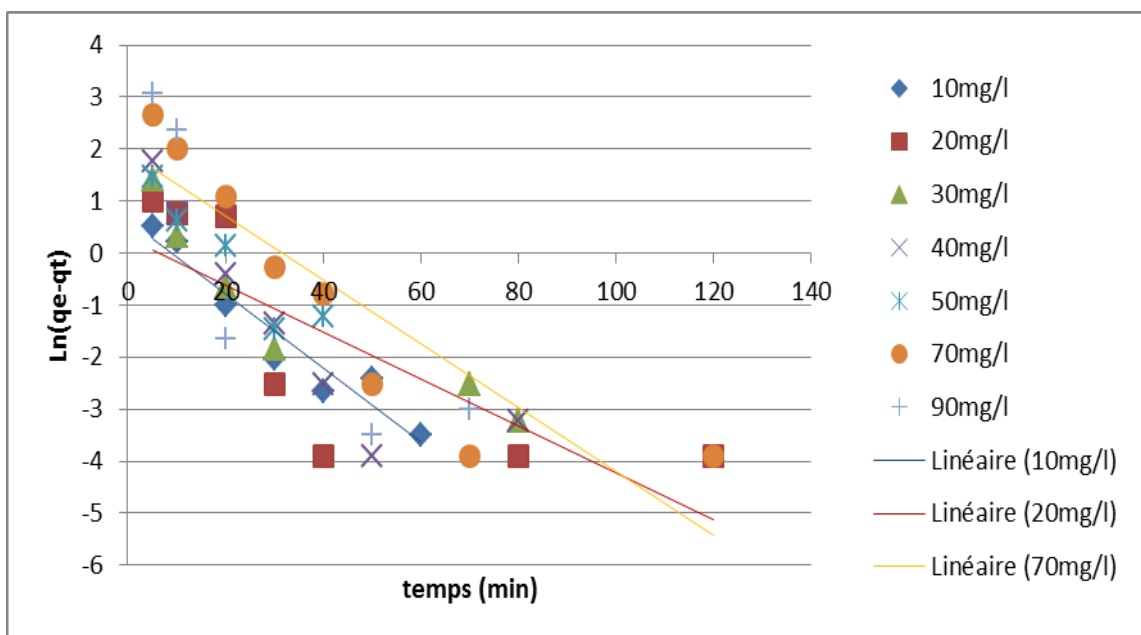
Les écarts importants entre les quantités adsorbées calculées avec le modèle de pseudo 1<sup>er</sup> ordre et celle obtenues expérimentalement ainsi que les faibles valeurs du coefficient de corrélation et les valeurs élevées du module de déviation relative permettent de déduire que la cinétique d'adsorption n'est pas du premier ordre.



**Figure 53** : Cinétique d'adsorption du plomb sur le charbon actif CA1 [ $\text{pH}=6.1 \pm 0.1$ ,  $T=25 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{plomb}}=50\text{mg/l}$ ] : modèle de pseudo-premier ordre.



**Figure 54:** Cinétique d'adsorption du zinc sur le charbon actif CA1 [ $\text{pH}=6.1 \pm 0.1$ ,  $T=25 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{zinc}}=50\text{mg/l}$ ] : modèle de pseudo-premier ordre.



**Figure 55 :** Cinétique d'adsorption du cadmium sur le charbon actif CA1 [ $\text{pH}=6.1 \pm 0.1$ ,  $T=25 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{cadmium}}=50\text{mg/l}$ ] : modèle de pseudo-premier ordre.

**Tableau 13:** Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle du pseudo premier ordre et celle déterminées expérimentalement pour les systèmes plomb-CA1, Zinc-CA1 et Cadmium-CA1 respectivement.

	C(mg/l)	qe <sub>modèle</sub>	qe <sub>exp</sub>	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	APE
Plomb	10	1,81	18,55	0,07	0,57	0,90
	20	2,56	27,18	0,02	0,76	0,91
	30	0,99	41,78	0,06	0,17	0,98
	40	2,43	52,99	0,02	0,46	0,95
	50	1,04	61,02	0,00	0,00	0,98
	70	2,69	63,31	0,01	0,15	0,96
	90	6,41	63,48	0,02	0,50	0,90
Zinc	10	1,39	6,26	0,21	0,36	0,78
	20	0,86	9,55	0,01	0,06	0,91
	30	6,02	18,34	0,06	0,68	0,67
	40	3,15	22,32	0,04	0,50	0,86
	50	5,43	18,91	0,03	0,69	0,71
	70	3,52	26,19	0,04	0,48	0,87
	90	8,01	23,86	0,03	0,78	0,66
Cadmium	10	1,88	8,39	0,07	0,93	0,78
	20	1,31	16,68	0,05	0,62	0,92
	30	0,46	28,52	0,05	0,86	0,98
	40	3,08	34,44	0,07	0,78	0,91
	50	5,04	47,19	0,08	0,89	0,89
	70	6,97	47,28	0,06	0,81	0,85
	90	10,79	45,87	0,09	0,74	0,76

#### V.4.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle s'exprime selon l'équation:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

K<sub>2</sub>: constante de vitesse du modèle cinétique du 2<sup>ème</sup> ordre (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre:

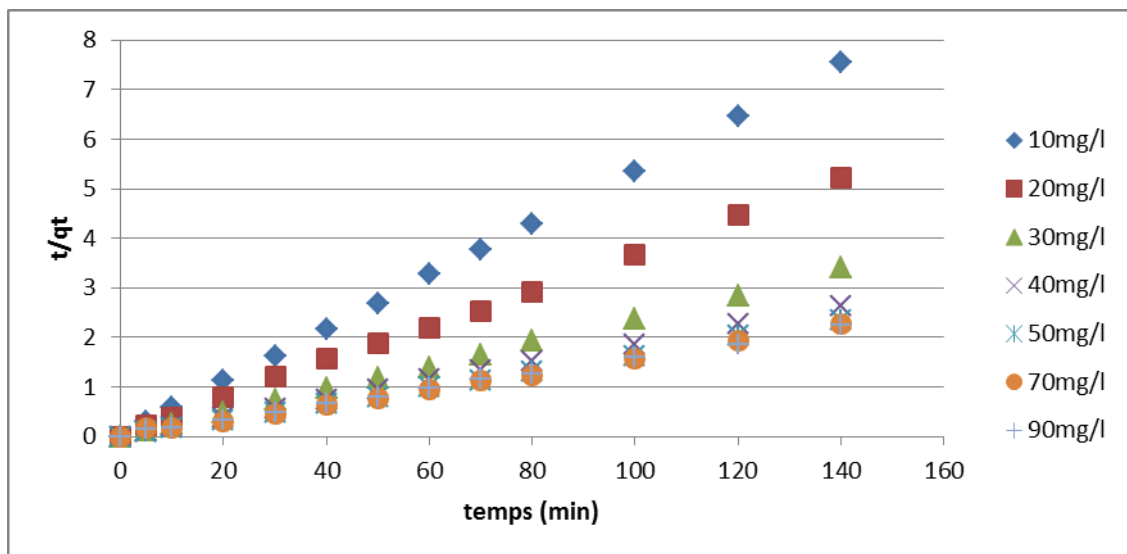
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Le tracé de la courbe  $\frac{t}{q_t}$  en fonction de t permet de déterminer la constante  $K_2$  et la

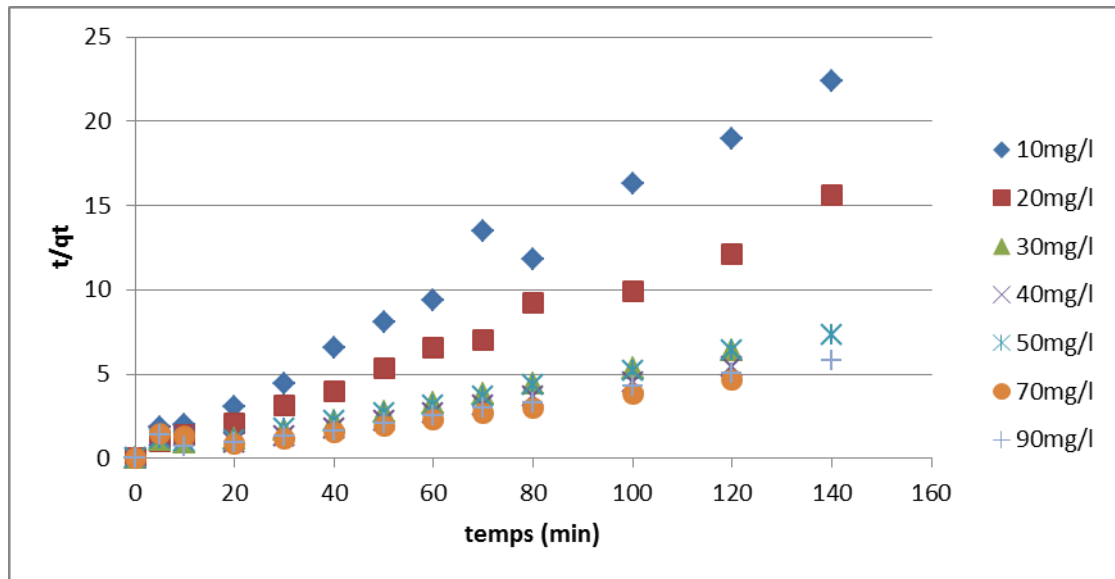
quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ . Les courbes représentant  $\frac{t}{q_t} = f(t)$  sont des droites qui

ne passent pas par l'origine, ce qui confirme la validité et l'applicabilité de ce modèle.

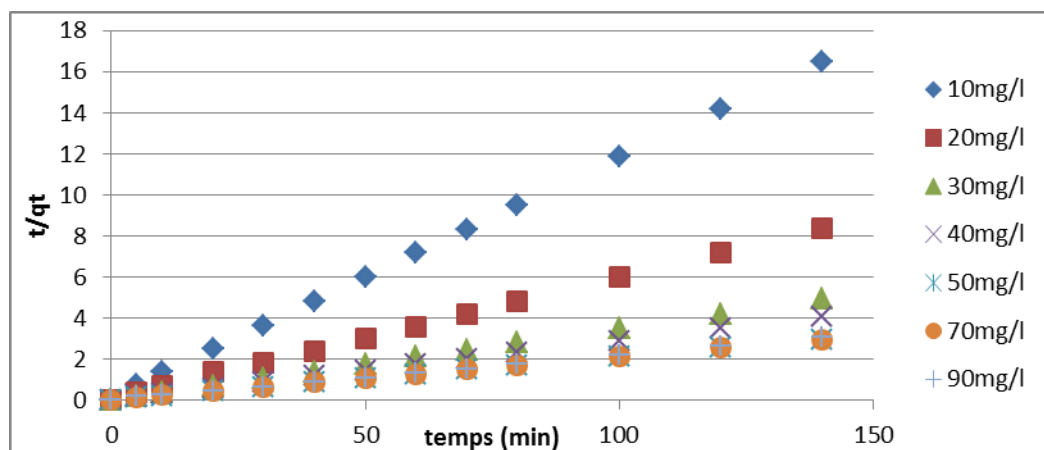
Les pentes et les ordonnées à l'origine permettent de déduire les quantités adsorbées à l'équilibre ainsi que les constantes de vitesse du modèle cinétique du 2<sup>ème</sup> ordre.



**Figure 56:** Cinétique d'adsorption du plomb sur le charbon actif CA1 [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C<sub>plomb</sub>=50mg/l] : modèle de pseudo-second ordre.



**Figure 57:** Cinétique d'adsorption du zinc sur le charbon actif CA1 [ $\text{pH}=6.1 \pm 0.1$ ,  $T=25 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{zinc}}=50\text{mg/l}$ ] : modèle de pseudo-second ordre.



**Figure 58:** Cinétique d'adsorption du cadmium sur le charbon actif CA1 [ $\text{pH}=6.1 \pm 0.1$ ,  $T=25 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{cadmium}}=50\text{mg/l}$ ] : modèle de pseudo-second ordre.

Le tableau suivant regroupe les valeurs des constantes de vitesses de second ordre et les quantités adsorbées:



**Tableau 14 :** Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle du pseudo second ordre et celle déterminées expérimentalement pour les systèmes plomb-CA1, Zinc-CA1 et Cadmium-CA1 respectivement.

	C(mg/l)	qe modèle	qe exp	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	APE (%)
Plomb	10	18,69	18,55	0,09	0,9999	0,0076
	20	27,25	27,18	0,04	0,9992	0,0025
	30	41,67	41,78	-0,26	0,9995	0,0027
	40	53,19	52,99	0,05	0,9998	0,0038
	50	59,52	61,02	-0,02	0,9999	0,0245
	70	63,29	63,31	0,02	0,9999	0,0003
	90	64,10	63,48	0,01	0,9999	0,0098
Zinc	10	6,35	6,26	0,08	0,9880	0,0136
	20	9,53	9,55	0,12	0,9910	0,0018
	30	19,80	18,34	0,01	0,9890	0,0797
	40	25,06	22,32	0,00	0,9550	0,1229
	50	20,20	18,91	0,01	0,9892	0,0683
	70	30,77	26,19	0,00	0,9160	0,1748
	90	25,91	23,86	0,01	0,9690	0,0858
Cadmium	10	8,55	8,39	0,10	0,9999	0,0191
	20	16,84	16,68	0,06	0,9997	0,0093
	30	28,65	28,52	0,10	1,0000	0,0047
	40	34,72	34,44	0,06	1,0000	0,0082
	50	47,39	47,19	0,06	1,0000	0,0043
	70	47,85	47,28	0,02	0,9998	0,0120
	90	46,51	45,87	0,02	0,9992	0,0140

Les résultats obtenus montrent que le modèle de second ordre décrit mieux le processus d'adsorption de tous les systèmes étudiés. Ce modèle présente un facteur de corrélation très élevé ( $R^2 > 0.99$  pour tous les systèmes étudiés) et des valeurs très faibles du module de déviation relative (APE). Nous remarquons aussi que les quantités adsorbées

calculées par ce modèle sont très proches des quantités adsorbées déterminées expérimentalement.

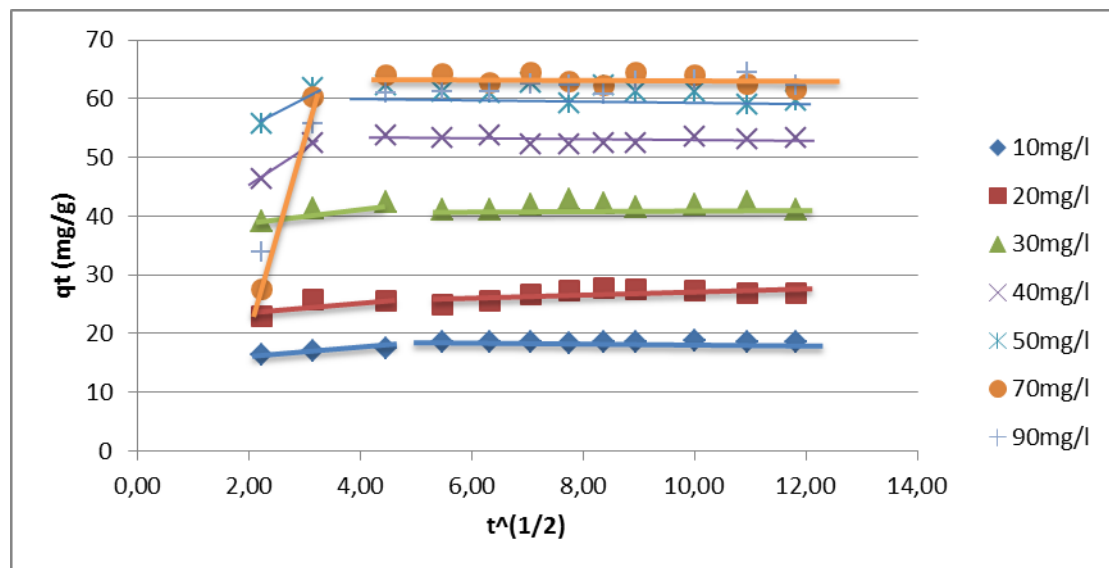
#### V.4.3. modèle de diffusion intra-particulaire

L'équation de diffusion intraparticulaire peut être écrite comme suit:

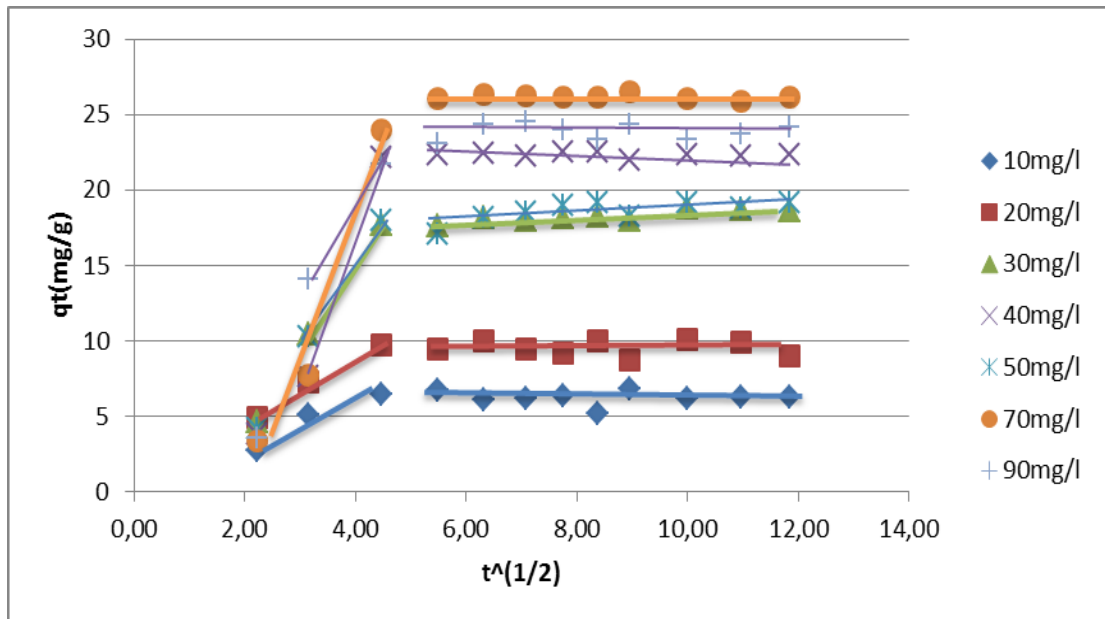
$$q_t = K_{dif} \cdot t^{0.5} + C$$

$K_{dif}$  : la constante de la diffusion intra-particulaire en ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ). C'est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite. Cette dernière est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle  $q_t = f(t^{0.5})$ .

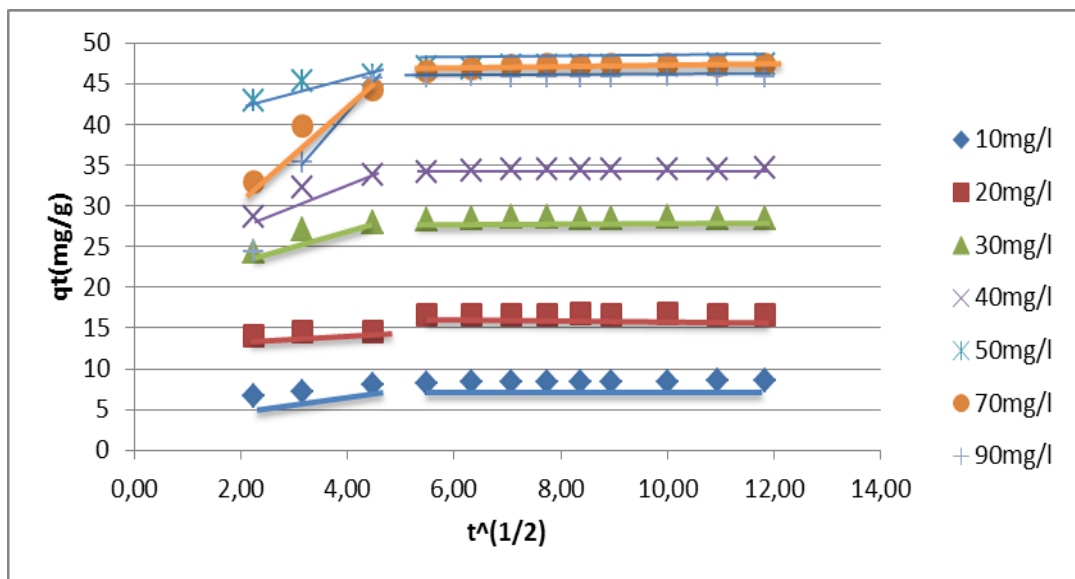
Les figures ci-dessous représentent les cinétiques d'adsorption des trois métaux lourds, plomb, zinc et cadmium sur le charbon actif CA1 selon le modèle de diffusion intraparticulaire.



**Figure 59:** Cinétique d'adsorption du plomb sur le charbon actif CA1 [ $\text{pH}=6.1 \pm 0.1$ ,  $T=25 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{plomb}}=50\text{mg/l}$ ] : modèle de diffusion intraparticulaire.



**Figure 60:** Cinétique d'adsorption du zinc sur le charbon actif CA1 [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C<sub>zinc</sub>=50mg/l] : modèle de diffusion intraparticulaire.



**Figure 61 :** Cinétique d'adsorption du cadmium sur le charbon actif CA1 [pH=6.1±0.1, T=25±5°C, C<sub>cadmium</sub>=50mg/l] : modèle de diffusion intraparticulaire.

Les paramètres de ce modèle sont regroupés dans le tableau 15.

**Tableau 15:** Constantes de vitesse de modèle de diffusion intraparticulaire pour les systèmes zinc-CA1, Plomb-CA1 et Cadmium-CA1.

	C (mg/l)	$K_{dif1}$	$K_{dif2}$
<b>Plomb</b>	10	0,52	0,019
	20	1,09	0,280
	30	1,430	0,057
	40	3,170	0,094
	50	2,680	0,012
	70	15,490	0,255
	90	11,560	0,516
<b>Zinc</b>	10	1,649	0,038
	20	2,148	0,046
	30	5,804	0,151
	40	8,402	-0,019
	50	6,134	0,231
	70	9,461	0,142
	90	7,994	0,166
<b>Cadmium</b>	10	0,590	0,036
	20	0,280	0,033
	30	1,550	0,011
	40	2,220	0,049
	50	1,360	0,051
	70	5,000	0,097
	90	9,400	0,018

D'après les Figures, nous constatons l'existence de deux différentes étapes.

Si la diffusion intraparticulaire était l'étape déterminante dans le processus d'adsorption, la droite correspondant devrait passer par l'origine. Aucun des graphes obtenus ne passe par l'origine. Ce qui signifie que la diffusion intraparticulaire n'est pas le mécanisme déterminant de l'adsorption des trois métaux lourds sur les deux charbons étudiés, elle existe, mais elle se fait en même temps que les autres mécanismes de diffusion.

L'effet de transfert de masse par diffusion externe (film) est significatif seulement au début du processus. Il est représenté par le premier tronçon de droite, les autres tronçons représentent la diffusion intraparticulaire.

### V.5. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption

Les changements de réactions pouvant se produire au cours du processus d'adsorption peuvent être estimés par l'étude thermodynamique du système. Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés pour pouvoir qualifier le phénomène d'adsorption des métaux lourds sur le charbon actif étudié. Ainsi, l'énergie libre de Gibbs;  $\Delta G^0$  (kJ/mol) a été déterminée par l'équation (A) avec  $K_d$  (coefficient d'équilibre) calculé à partir de l'équation (B), l'enthalpie d'adsorption;  $\Delta H^0$  (kJ/mol) et l'entropie d'adsorption;  $\Delta S^0$  (J/mol/K) ont été calculées à partir de l'équation (C).

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln(K_d) \dots\dots A$$

$$K_d = \frac{C_a}{C_e} \dots\dots B$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \dots\dots C$$

Tel que: R est la constante des gaz parfaits ( $R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), T est la température absolue de la solution (K).

$C_a$  est la concentration de soluté adsorbée à l'équilibre.  $C_a=C_0-C_e$

$C_0$  est la concentration initiale de soluté.

$C_e$  est la concentration de soluté à l'équilibre.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques calculées sont regroupées dans les tableaux ci-dessous.

**Tableau16** : Les paramètres thermodynamiques du système Plomb-CA1.

Température (K)	$C_e$ (mg/l)	$C_a$ (mg/l)	$K_d$	$\Delta G^0$ (KJ/mol)	$\Delta H^0$ (KJ/mol)	$\Delta S^0$ (KJ/mol)
298	8,92	38,4	4,30	-3,62		
308	11,47	35,85	3,13	-2,92		
			1,72		-36,21	-0,108
318	17,38	29,94		-1,44		

**Tableau 17:** Les paramètres thermodynamiques du système Zinc-CA1.

Température (K)	$C_e$ (mg/l)	$C_{a,eq}$ (mg/l)	$K_d$	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/mol)
298	22,34	23,65	1,06	-0,14		
308	26,65	19,34	0,73	0,82	-34,01	-0,11
318	31,78	14,21	0,45	2,12		

**Tableau 18:** Les paramètres thermodynamiques du système Cadmium-CA1.

Température (K)	$C_e$ (mg/l)	$C_{a,eq}$ (mg/l)	$K_d$	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/mol)
298	16,24	23,63	1.46	-0,93		
308	19,49	20,38	1,05	-0,11	-32,60	-0,106
318	24,35	15,52	0,64	1,19		

Les valeurs de l'énergie libre ( $\Delta G$ ) obtenues pour le plomb sont respectivement -3.62 KJ/mol, -2.92 KJ/mol et -1.44 KJ/mol pour les trois températures 298K, 308K et 318K. Ces valeurs négatives démontrent la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption du système plomb-CA1 [17]. L'adsorption du zinc sur le CA1 est également un phénomène spontané pour la température de 298K. Après cette température les valeurs de l'énergie libre ( $\Delta G$ ) sont positives et donc l'adsorption du zinc devient non spontanée à des températures élevées. Dans le cas du cadmium, l'énergie libre est négative pour les deux températures 298K et 308K. Elle est positive pour la température de 318K. Les résultats montrent également que la valeur de l'énergie libre augmente avec l'augmentation de la température dans le cas des trois systèmes étudiés jusqu'à atteindre des valeurs  $>0$ , ce qui permet de déduire que l'adsorption devient de plus en plus faible avec l'augmentation de la température. [18] Nous déduisons également que, pour la même température, l'énergie libre du plomb est moins importante que celle du cadmium qui est à son tour inférieure à l'énergie libre du zinc. Ceci dit que l'adsorption du plomb est plus spontanée. Cette déduction confirme les résultats trouvés auparavant ( $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ ).

Notons aussi que la variation de l'énergie libre  $\Delta G^\circ$  est inversement proportionnelle à la variation de la constante de vitesse de fixation  $K_d$ . Les valeurs de  $K_d$  obtenues diminuent avec l'augmentation de la température ce qui confirme la difficulté de l'adsorption des ions métalliques avec l'augmentation de température (valeurs positives de  $\Delta G^\circ$ ).

L'enthalpie est un paramètre essentiel du premier principe de la thermodynamique. Selon sa variation, il permet de qualifier la nature de la réaction d'adsorption étudiée. En effet il indique une nature endothermique de la réaction pour des valeurs positives ( $\Delta H^\circ > 0$ ), et une nature exothermique pour des valeurs négatives ( $\Delta H^\circ < 0$ ).

La valeur de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) est un indicateur très important lorsqu'il y a changement dans un système isolé. En effet, l'enthalpie de la chimisorption est beaucoup plus importante que celle de la physisorption [19]. Donc elle peut nous renseigner sur le type d'adsorption (chimique ou physique). Une adsorption physique est caractérisée par des valeurs d'enthalpie  $< 40 \text{ KJ/mol}$ , et une adsorption chimique est caractérisée par des valeurs plus importantes ( $> 40 \text{ KJ/mol}$ ) [20]. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  trouvées sont  $< 40 \text{ KJ/mol}$  pour les trois systèmes étudiés, ce qui correspond à une adsorption physique des métaux lourds sur le CA1. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  des systèmes étudiés sont négatives ce qui confirme la nature exothermique du processus d'adsorption étudié pour les trois métaux.

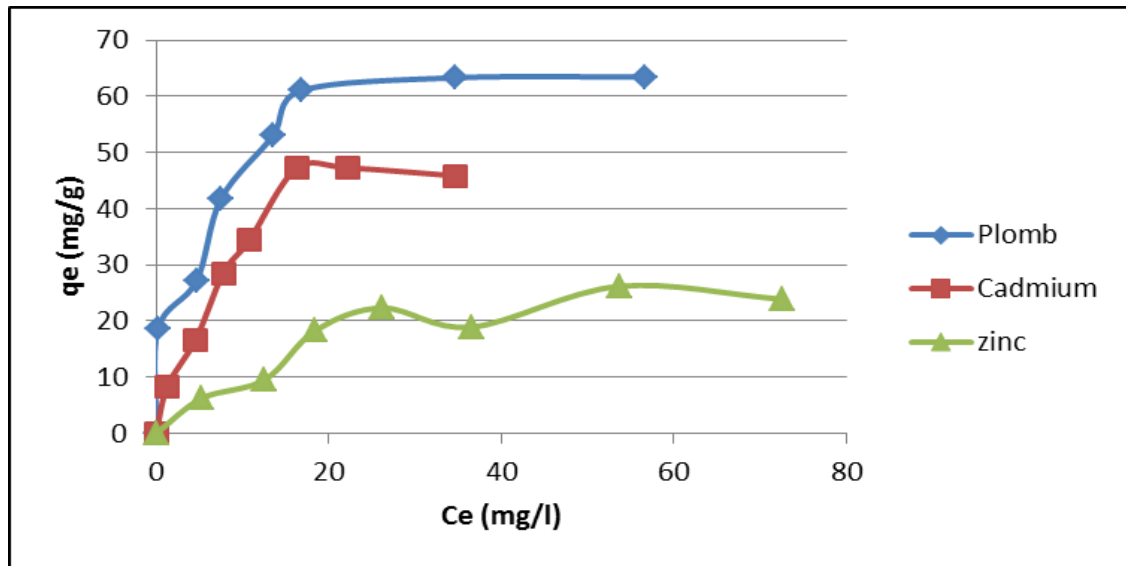
L'entropie est un paramètre essentiel du deuxième principe de la thermodynamique. Selon sa variation, il permet de décrire le désordre au sein du système étudié. En effet, plus sa valeur est grande et positive, plus le désordre est important, et plus c'est défavorable pour la réaction d'adsorption. Inversement, plus sa valeur est petite et négative, moins le désordre est conséquent, et plus c'est favorable pour la réaction d'adsorption [19]. Les valeurs négatives de l'entropie obtenues pour tous les systèmes étudiés indiquent l'existence de l'ordre au niveau de l'interface adsorbat-adsorbant ce qui signifie la présence de liaisons reliant les métaux lourds à la surface des charbons étudiés.

## V.6. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues par la représentation graphique de  $q_e = f(C_e)$  où  $q$  et  $C$  sont

respectivement la quantité du composé métallique adsorbé par g de charbon actif utilisé et la concentration résiduelle de ce composé métallique à l'équilibre.

Les isothermes d'adsorption des trois métaux lourds (plomb, zinc et cadmium) ont été étudiées à la température ambiante, à des concentrations initiales en ions métalliques de 50mg/l et ce pendant un temps de contact de 3h. Les résultats expérimentaux obtenus pour les trois métaux sont présentés dans la figure suivante:



**Figure 62:** Isothermes d'adsorption des trois métaux lourds (plomb, zinc et cadmium) sur le charbon actif préparé (CA1) [ $\text{pH}=6.1 \pm 0.1$ ,  $T=25 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{adsorbat}}=50\text{mg/l}$ ].

D'après la classification de Giles et al. (1974) [21]:

L'allure de l'isotherme du  $\text{Pb}^{2+}$ , indique que la capacité d'adsorption à l'équilibre est très importante à faibles concentrations. Les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont donc très fortes, ceci est caractéristique des isothermes de type H

Cependant, celles du Zn et du Cd, indiquent que les  $q_e$  sont faibles à basses concentrations. Les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont donc faibles, ceci est caractéristique des isothermes de type L.

#### V.6.1. La modélisation des isothermes d'adsorption

Dans le but de modéliser les isothermes d'adsorption des métaux étudiés sur le charbon actif préparé CA1, nous avons exploité les modèles classiques de Langmuir, Freundlich, Timkin et DR.

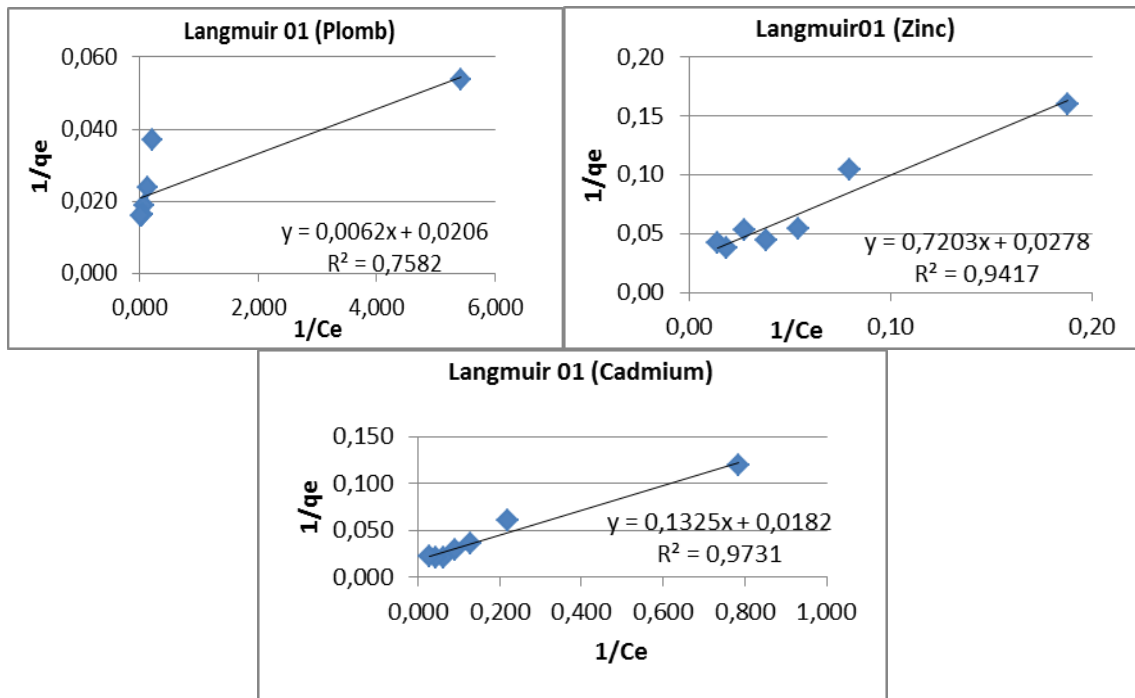


## V.6.1.1. Le modèle de Langmuir

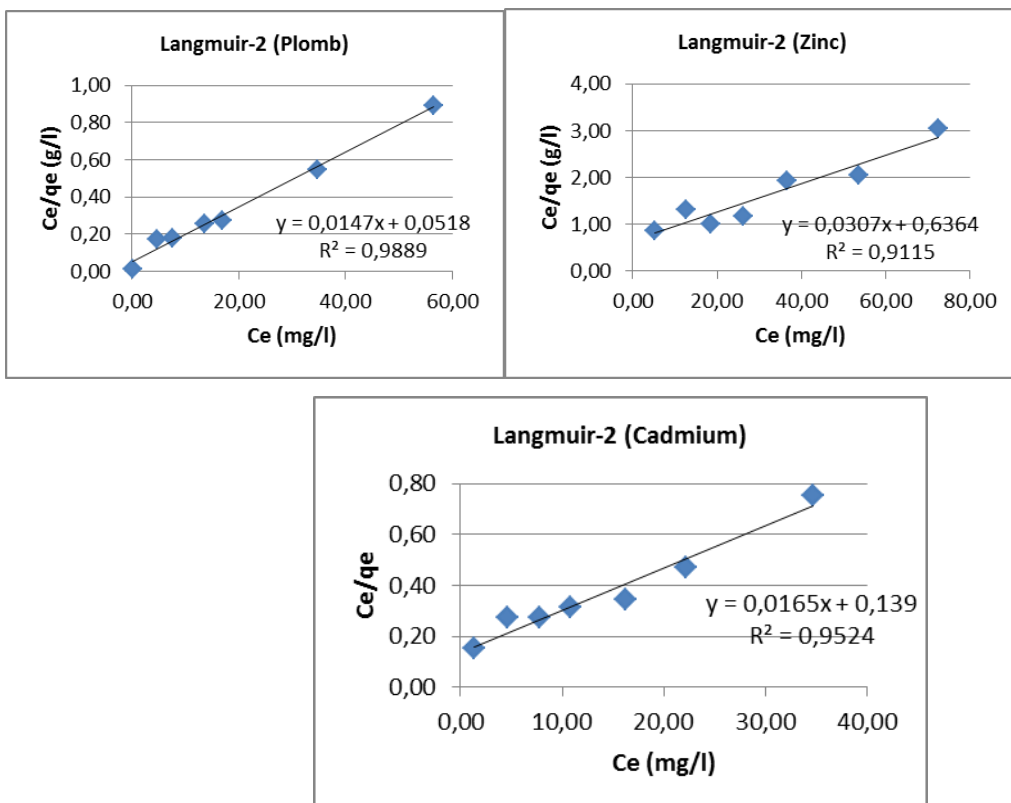
Sur les figures suivantes, sont présentés les droites des 5 formes de la régression linéaire de Langmuir en utilisant  $C_e$  et  $q_e$  déterminés expérimentalement:

Tableau 19: formes de la régression linéaire de Langmuir.

Forme	Équation	Tracé
Langmuir-1	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	Le tracé de $\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$ permet de déterminer b et $q_m$
Langmuir-2	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m \cdot b}$	Le tracé de $\frac{C_e}{q_e}$ vs. $C_e$ permet de déterminer b et $q_m$
Langmuir-3	$q_e = -\frac{1}{b} \cdot \frac{q_e}{C_e} + q_m$	Le tracé de $q_e$ vs. $\frac{q_e}{C_e}$ permet de déterminer b et $q_m$
Langmuir-4	$\frac{q_e}{C_e} = -bq_e + bq_m$	Le tracé de $\frac{q_e}{C_e}$ vs. $q_e$ permet de déterminer b et $q_m$
Langmuir-5	$\frac{1}{C_e} = bq_m \frac{1}{q_e} - b$	Le tracé de $\frac{1}{C_e}$ vs. $\frac{1}{q_e}$ permet de déterminer b et $q_m$



**Figure 63 :** Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption des trois métaux sur le charbon actif CA1.



**Figure 64 :** Application du modèle de Langmuir-2 à l'adsorption des trois métaux sur le charbon actif CA1.

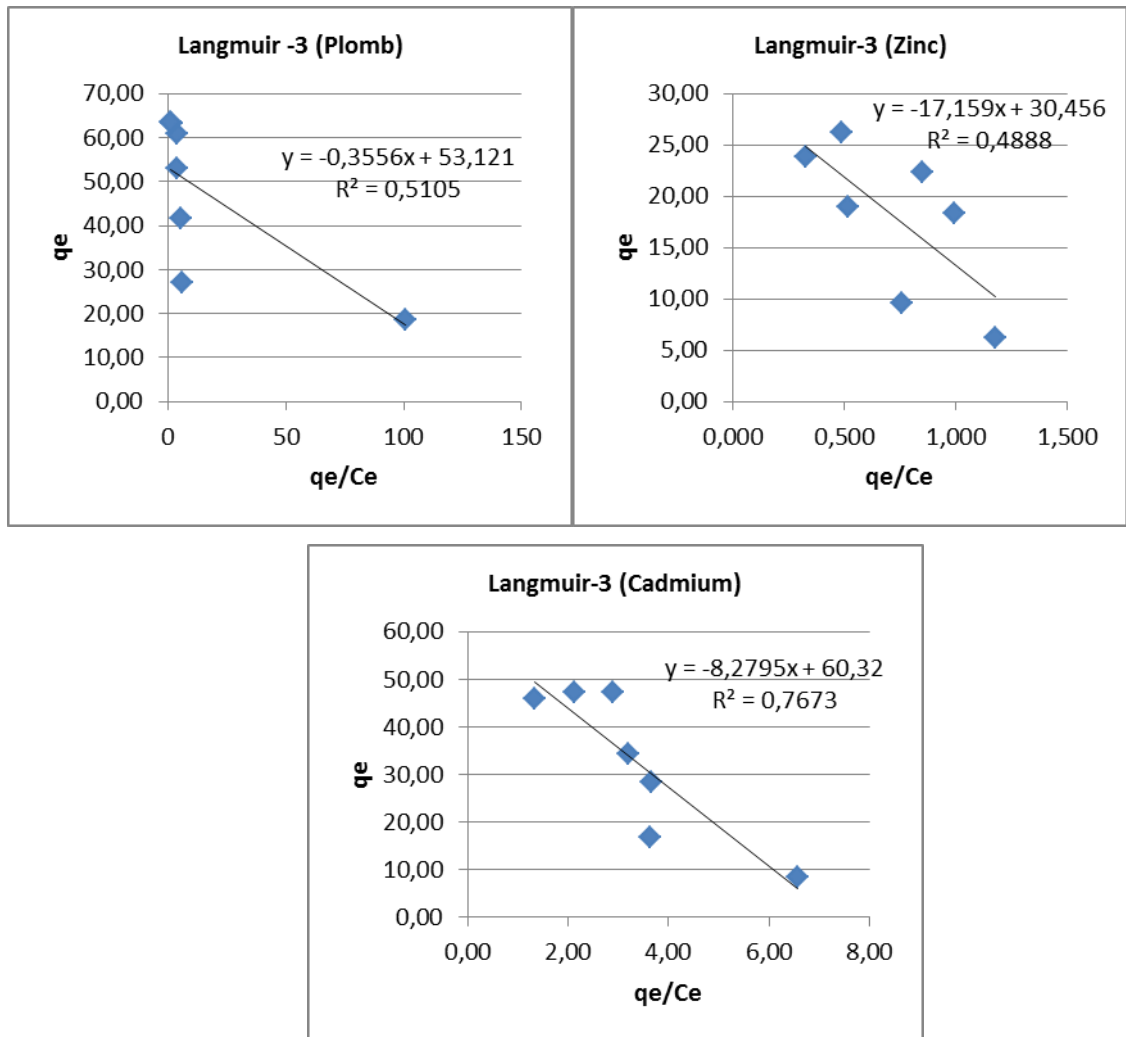
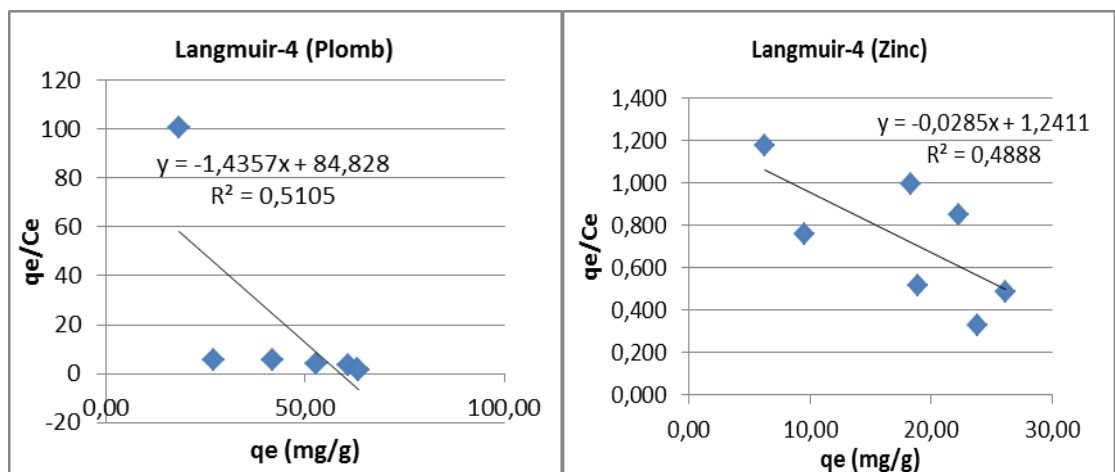
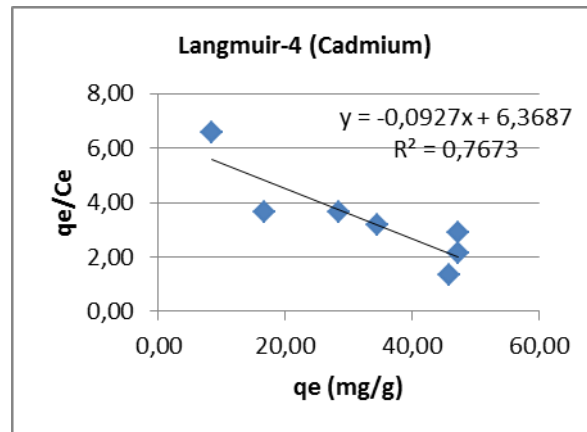
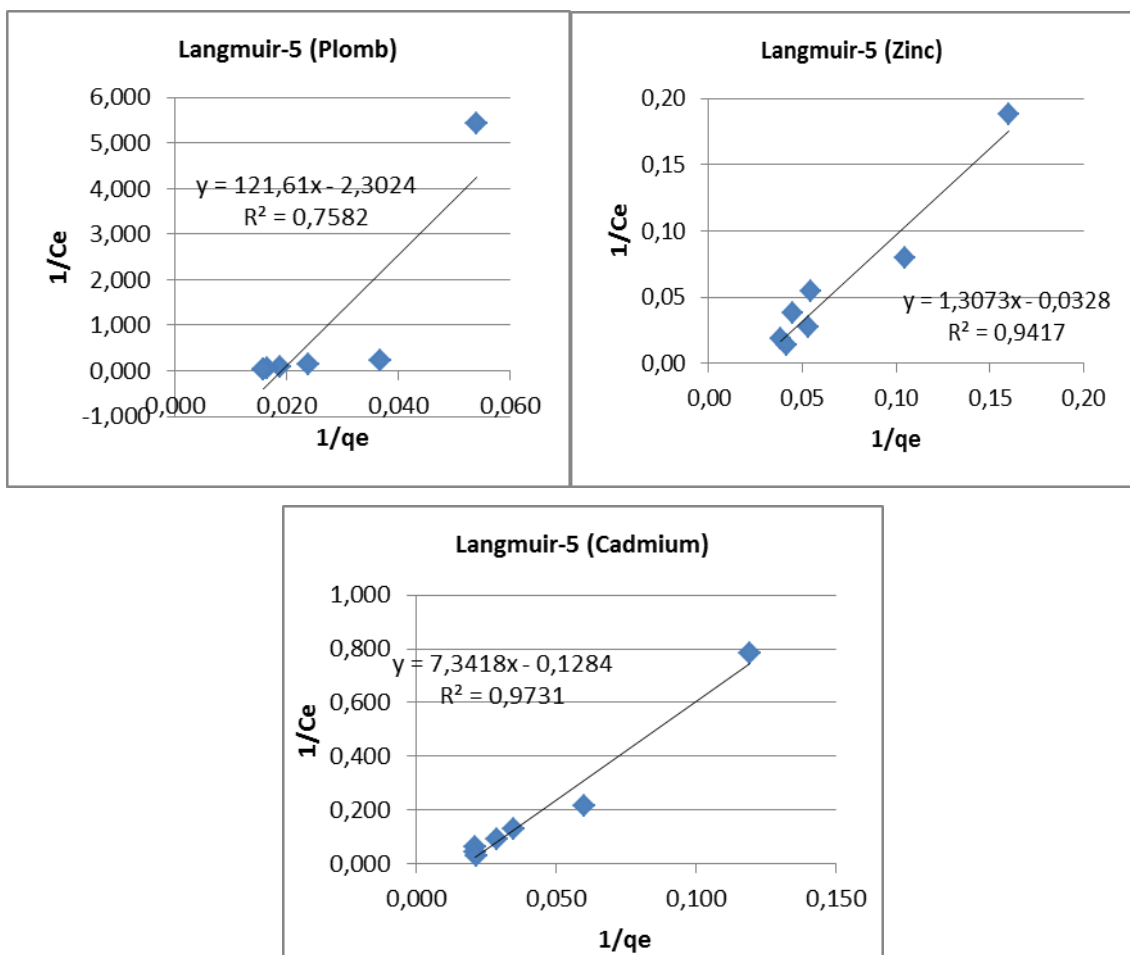


Figure 65 : Application du modèle de Langmuir-3 à l'adsorption des trois métaux sur le charbon actif CA1.





**Figure 66 :** Application du modèle de Langmuir-4 à l'adsorption des trois métaux sur le charbon actif CA1.



**Figure 67 :** Application du modèle de Langmuir-5 à l'adsorption des trois métaux sur le charbon actif CA1.

Les paramètres des 5 formes de la régression linéaire du modèle de Langmuir appliqué sur l'adsorption des trois métaux sur le CA1 sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau 20:** Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du plomb, zinc et cadmium sur le CA1 par le modèle de Langmuir.

		<b>Plomb</b>	<b>Zinc</b>	<b>Cadmium</b>
<b>Langmuir-1</b>	qmax (mg/g)	48,544	35,971	54,945
	b (L/mg)	3,323	0,039	0,137
	R <sup>2</sup>	0,758	0,942	0,9731
	APE	0,204	0,902	0,164
<b>Langmuir-2</b>	qmax (mg/g)	68,027	32,573	60,606
	b (L/mg)	0,284	0,048	0,119
	R <sup>2</sup>	0,988	0,911	0,952
	APE	0,115	0,722	0,284
<b>Langmuir-3</b>	qmax (mg/g)	53,121	30,456	60,320
	b (L/mg)	2,812	0,058	0,121
	R <sup>2</sup>	0,511	0,489	0,767
	APE	0,129	0,610	0,278
<b>Langmuir-4</b>	qmax (mg/g)	59,072	43,547	68,481
	b (L/mg)	1,436	0,029	0,093
	R <sup>2</sup>	0,511	0,489	0,767
	APE	0,032	1,303	0,451
<b>Langmuir-5</b>	qmax (mg/g)	52,819	39,615	57,358
	b (L/mg)	2,302	0,033	0,128
	R <sup>2</sup>	0,758	0,942	0,973
	APE	0,134	1,095	0,216

La modélisation des isothermes d'adsorption des trois métaux sur le CA1 par les cinq formes de régression linéaire du modèle de Langmuir a conduit à des coefficients de régression (R<sup>2</sup>) et des le modules de déviation relative de l'erreur (APE) différents. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la forme 2 (Langmuir-2) pour le système plomb-CA1 avec une valeur de R<sup>2</sup>=0.988 et une valeur d'APE de 0,115. La forme Langmuir-2 est la plus adéquate pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption du plomb sur le CA1.

L'isotherme d'adsorption du zinc sur le CA1 peut être modélisée par les deux formes de régression Langmuir-1 et Langmuir-2 qui offrent les meilleurs coefficients de corrélation.

Dans le cas de l'adsorption du cadmium sur le CA1, la forme Langmuir-1 permet une meilleure modélisation du système avec un coefficient de corrélation de 0.973 et une valeur d'APE de 0.164.

### V.6.1.2. Le modèle de Freundlich

La formule du modèle de Freundlich est donnée par la relation:  $q_e = K_f \cdot (C_e)^{1/n}$

tel que:

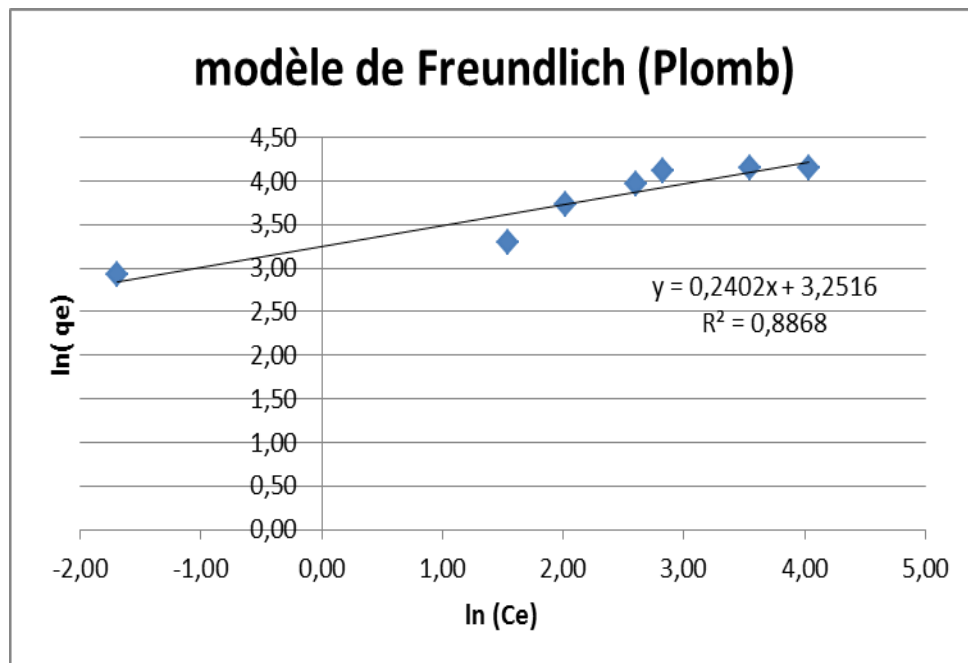
$K_f$  et  $n$  : constantes caractéristiques.

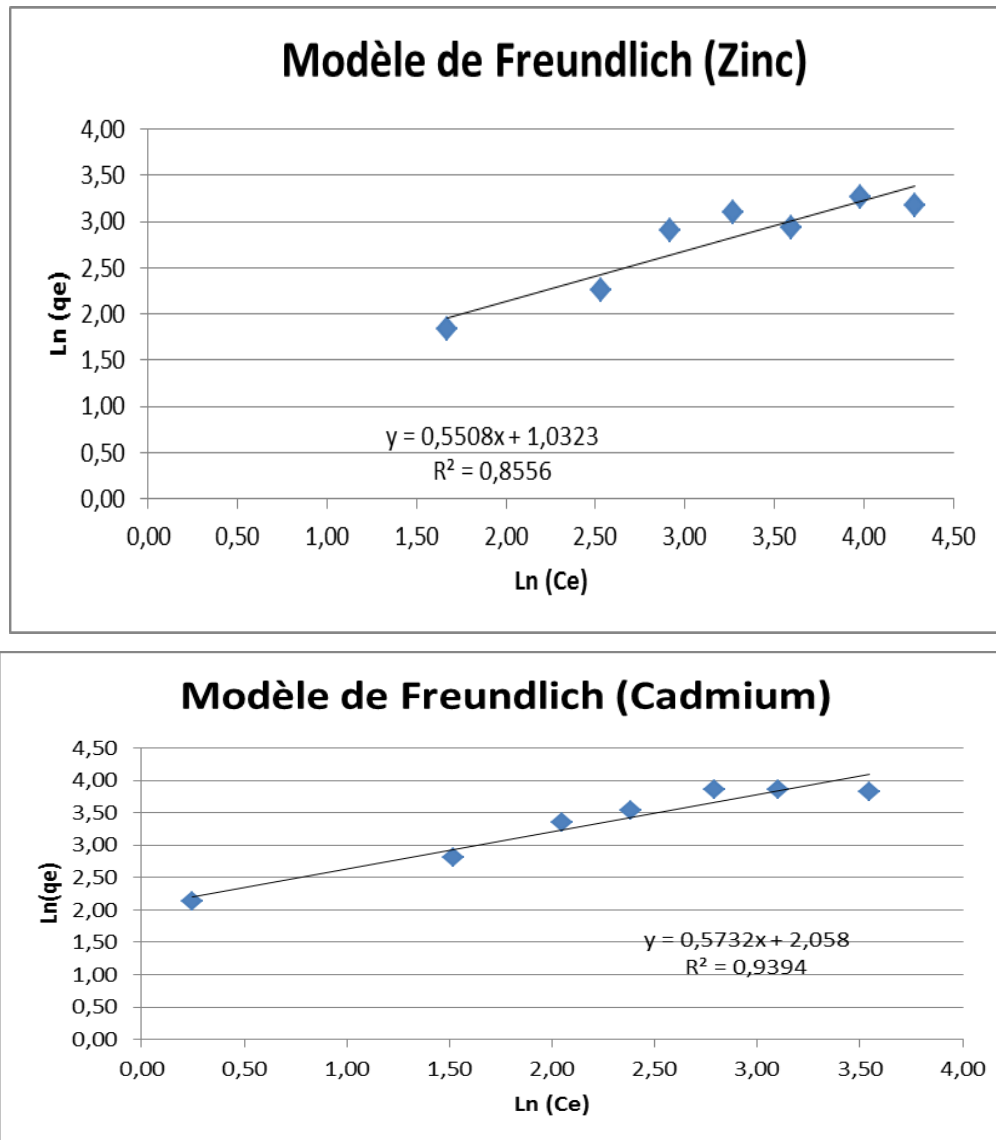
$K_f$  (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

$1/n$  : indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich est:  $\ln q_e = \ln(K_f) + (1/n) \cdot \ln(C_e)$

Les figures représentent le tracé de  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ . Les tracés permettent de déterminer  $K_f$  et  $1/n$  (l'ordonnée à l'origine représente  $\ln(K_f)$  et la pente ( $1/n$ )).





**Figure 68:** application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption des système plomb-CA1, Zinc-CA1 et Cadmium-CA1.

### Les paramètres de Freundlich

L'application de la forme linéaire de Freundlich cité précédemment a permis de calculer les deux constantes  $K_F$  et  $1/n$  pour les systèmes plomb-CA1, Zinc-CA1 et Cadmium-CA1.

**Tableau21:** Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du plomb, zinc et cadmium sur le CA1 par le modèle de Freundlich.

	Freundlich		
	$K_F$	1/n	$R^2$
Plomb	25,83	0,24	0.887
Zinc	2,81	0,551	0.856
Cadmium	7,83	0,573	0.939

La modélisation des isothermes d'adsorption des systèmes étudiés par le modèle de Freundlich a permis d'aboutir à des valeurs de coefficient de corrélation importantes. Elle varie de 0.856 pour la modélisation du système Zinc-CA1 à 0.939 pour le système Cadmium-CA1. Cependant, la comparaison de ses résultats avec les valeurs de corrélation des formes de régression linéaire de Langmuir décrivant le mieux les systèmes étudiés permet de déduire que le modèle de Langmuir est plus adéquat pour la modélisation des trois systèmes étudiés.

Les valeurs de 1/n trouvées sont toute inférieures à 1 et oscillant dans l'ensemble entre 0,24 pour le plomb et 0,573 pour le cadmium, démontrant ainsi qu'il s'agit d'isothermes de type L (ou H dans le cas du plomb puisque la valeur de 1/n est la plus faible).

### V.6.1.3. Le modèle de DR

L'isotherme de D-R est plus générale que l'isotherme de Langmuir, car elle ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel constant d'adsorption. L'équation de D-R est

donnée par :

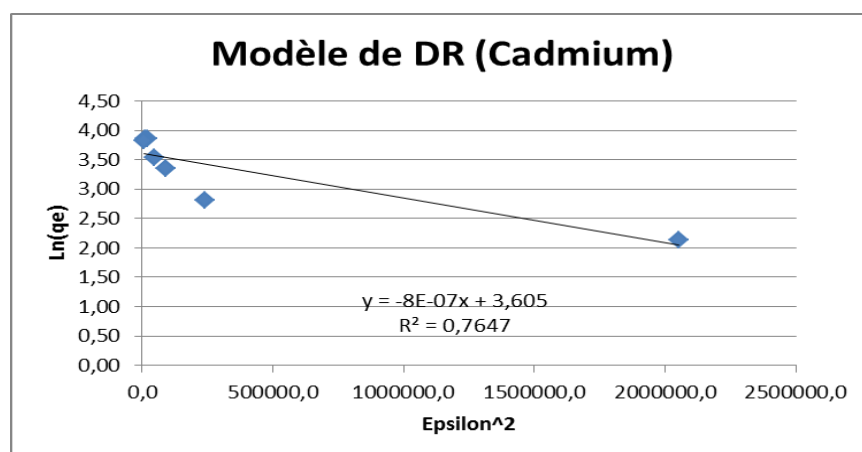
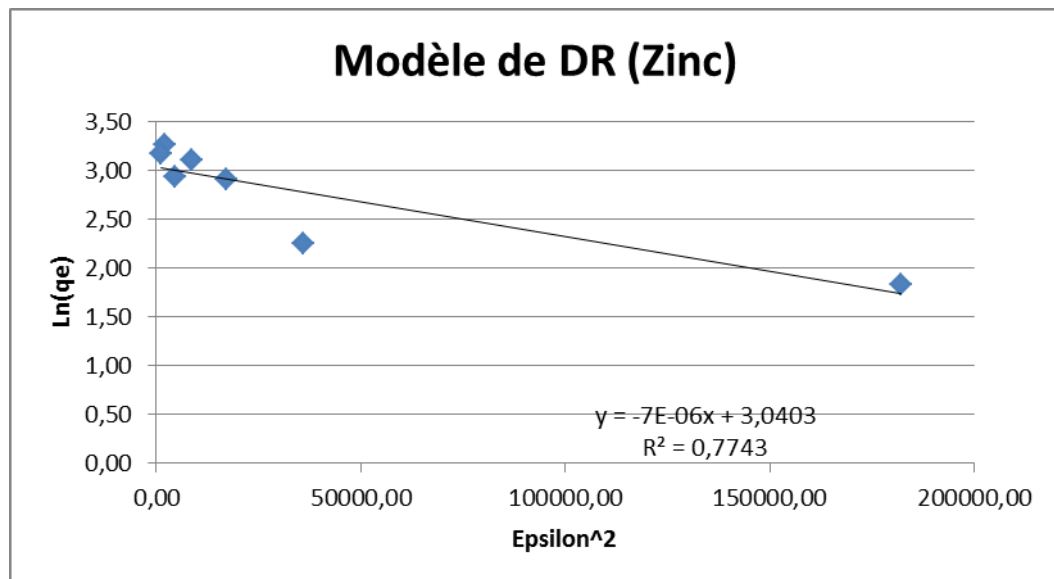
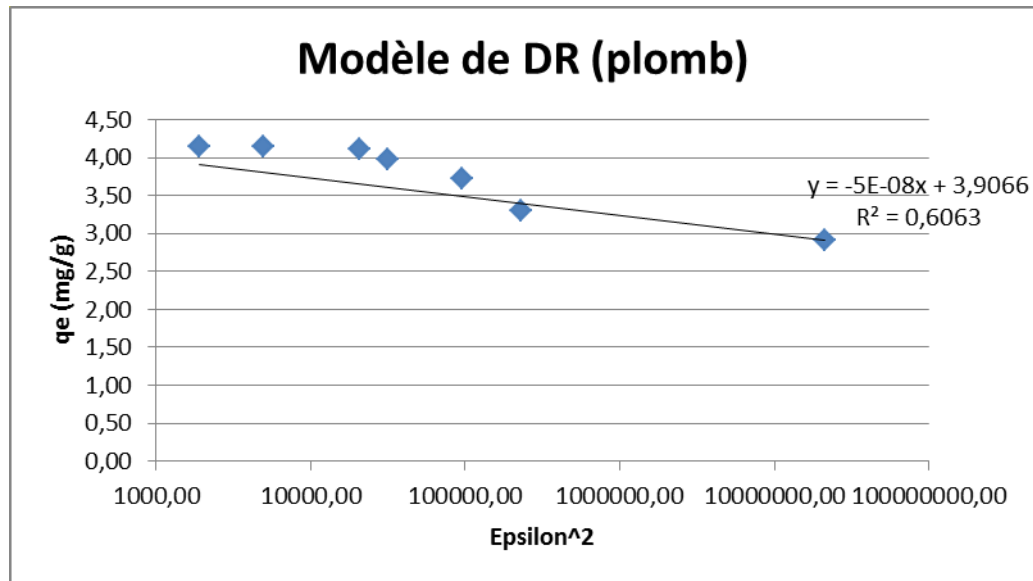
$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$$

avec  $\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right)$

$q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) est la quantité maximale adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.  $\varepsilon$ , potentiel de polanyi. R: constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), T: température absolue (K).

$\beta$  est une constante liée à l'énergie d'adsorption par la relation:  $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$





**Figures 69:** Application du modèle de DR pour la modélisation des isothermes d'adsorption des système plomb-CA1, Zinc-CA1 et Cadmium-CA1

### Les paramètres de DR

L'application de la forme linéaire de DR citée précédemment a permis de calculer les paramètres de DR pour les trois systèmes plomb-CA1, Zinc-CA1 et Cadmium-CA1.

**Tableau 22** : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du plomb, zinc et cadmium sur le CA1 par le modèle de DR.

	DR			
	$\beta$	$q_s$ (mg/g)	$R^2$	E (J/mol)
Plomb	$5.10^{-8}$	49,73	0,606	3162,28
Zinc	$7.10^{-6}$	20,91	0,774	267,26
Cadmium	$8.10^{-7}$	36,78	0,765	790,57

Le modèle de DR dont la forme linéarisée est donnée précédemment conduit à de faibles valeurs des coefficients de corrélation pour tous les systèmes étudiés. Ceci nous permet de déduire que le modèle de DR ne décrit pas bien le processus d'adsorption du plomb, zinc et cadmium sur le CA1.

Les valeurs des énergies d'adsorption trouvées par l'application de ce modèle sont toute inférieures à 8KJ/mol, ce qui confirme le résultat trouvé précédemment sur la nature physique de l'adsorption des métaux lourds sur le CA1.

#### V.6.1.4. le modèle de Temkin

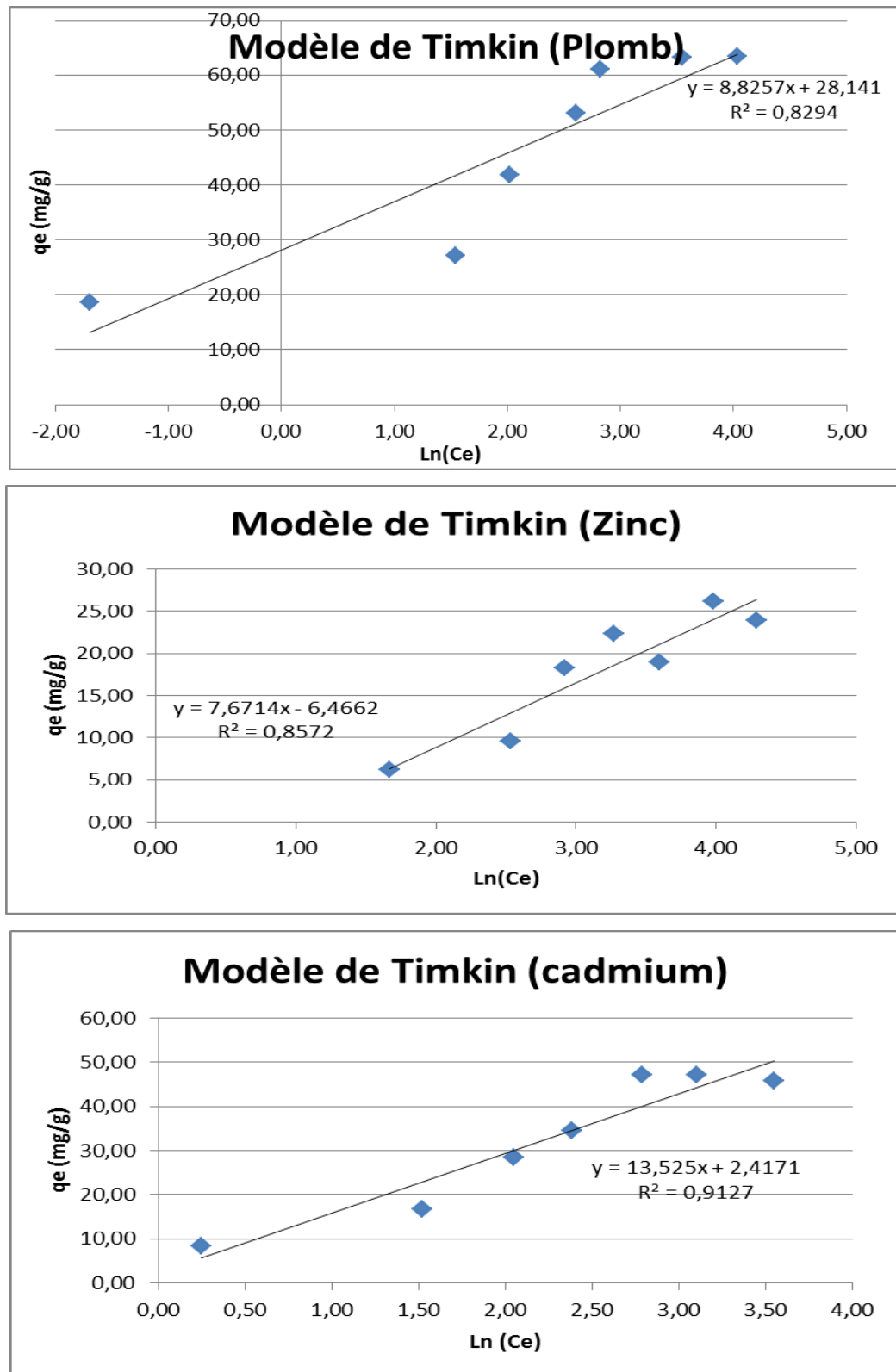
L'équation de Temkin est donnée comme suit:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A.C_e)$$

Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad \text{Tel que } B = \frac{RT}{b}$$

$q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) et  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration d'équilibre. En outre, T est la température absolue en K et R la constante des gaz parfaits:(8.314 J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>). La constante B est liée à la chaleur d'adsorption. b (J/mol) est la constante de l'isotherme de Timkin, elle représente la variation de l'énergie d'adsorption.



**Figure 70:** Application du modèle de Temkin pour la modélisation des isothermes d'adsorption des système plomb-CA1, Zinc-CA1 et Cadmium-CA1.

### Les paramètres de Temkin

L'application de la forme linéaire de Temkin citée précédemment a permis de calculer les paramètres de Temkin pour les trois systèmes plomb-CA1, Zinc-CA1 et Cadmium-CA1.

**Tableau 23:** Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du plomb, zinc et cadmium sur le CA1 par le modèle de Temkin.

	Temkin			
	B	b	A	R <sup>2</sup>
Plomb	8,83	280,71	24,25	0.829
Zinc	7,67	322,96	0,43	0.857
Cadmium	13,53	183,18	1,20	0.913

Le modèle de Temkin de sa part montre de faibles valeurs de coefficient de corrélation en comparaison avec celles obtenues avec le modèle de Langmuir.

A partir de ces résultats, nous déduisons que le modèle le plus représentatif des isothermes d'adsorptions du plomb, du zinc et du cadmium sur le CA1 est le modèle de Langmuir qui suppose une adsorption en monocouche sur des sites actifs d'affinités similaires, confirmant ainsi l'allure des isothermes pour tous les métaux.

### Conclusion:

Les essais réalisés au cours de notre travail ont eu pour objectif l'application du procédé d'adsorption des métaux lourds sur le charbon actif préparé CA1. Nous avons déterminé les cinétiques d'adsorption et observé l'effet du pH du milieu, de la masse de l'adsorbant ainsi que l'influence de la concentration initiale en adsorbat sur les taux d'élimination des métaux lourds.

Les résultats observés nous ont permis de conclure que les pourcentages d'élimination des métaux lourds sont étroitement liés à différents facteurs, l'adsorption est meilleure surtout lorsque il s'agit d'un milieu tamponné à pH voisin de la neutralité. L'élimination des métaux étudiés sur le charbon actif est maximale à un pH égal à 6.0. La variation de la concentration initiale en adsorbat influe sur les rendements qui s'améliore avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat.

L'application des modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire pour la modélisation des cinétiques d'adsorption des

métaux lourds sur le CA1 a montré que le modèle le plus adéquat est le modèle de pseudo-seconde ordre caractérisé par des coefficients de corrélation très proches de 1.

En outre, le modèle de Langmuir fournit la meilleure modélisation des isothermes d'adsorption des systèmes plomb-CA1, zinc-CA1 et cadmium-CA1. Il offre les meilleurs coefficients de corrélation et les plus faibles valeurs d'APE.

**Références bibliographiques :**

- [1] **Z.Belkebir**, 2007 « valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives », mémoire de magister, université de Boumerdes
- [2] **J.Vandegans, A.M.Kersabiec et M.Hoenig**. 1997 « spectroscopie d'absorption atomique » techniques de l'ingénieur, p2825
- [3] **M.K.Sahu, S.Mandal, S.Saswati, P.Badhai, R.K.Patel**, 2013 «Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud», Journal of Environmental Chemical Engineering 1, p1315–1324
- [4] **K.Bellir, M.B.Lehocine et A.H.Meniai**, 2013 «Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite», Desalination and Water Treatment, p5035-5048
- [5] **B.Guo, F.Deng, Y.Zhao, X.Luo, S.Luo, C.Au**, 2013 «Magnetic ion-imprinted and-SH functionalized polymer for selective removal of Pb(II) from aqueous samples», Applied Surface Science, p1-39
- [6] **T.M.Alsalibi, I.Abustan, M.A.Ahmad et A.Abu Foul**, 2013 «Kinetics and equilibrium adsorption of iron (II), lead (II), and copper (II) onto activated carbon prepared from olive stone waste», Desalination and Water Treatment, p1-11
- [7] **Y.Huaag**, 2014 «Fabrication and characterization of mesoporous activated carbon from Lemna minor using one step H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation for Pb(II) », Applied Surface Science, 317, p422-431
- [8] **F. Sakr**, 2015 « Etude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus », J. Mater. Environ. Sci. 6 (2), p397-406
- [9] **M. Minceva, R. Fajgar, L. Markovska et V.Meshko**, 2008 «Comparative Study of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> Removal From Water Solution Using Natural Clinoptilolitic Zeolite and Commercial Granulated Activated Carbon. Equilibrium of Adsorption», Separation Science and Technology, 43:8, p2117-2143
- [10] **L.Mouni, D.Merabet, A.Bouzaza, L.Belkhiri**, 2013 « Removal of Pb(II) from aqueous solution by adsorption using activated carbon developed from Apricot stone», Desalination and Water Treatment, 276, p148–153
- [11] **N.Badr**, 2013 «Treatment of wastewater containing arsenic using *Rhazya stricta* as a new adsorbent», Environ Monit Assess; 185(12): p9669–9681.

- [12] **L.Mouni, D.Merabet, A.Bouzaza, L.Belkhiri**, 2010 « Removal of  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  from aqueous solution by adsorption using activated carbon developed from Apricot stone», *Desalination and Water Treatment*, 16, p1-8
- [13] **H.Boukrah**, 2008 «Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants », mémoire de magister, université de Skikda
- [14] **L.Wang, J.Zhang, R.Zhao, Y.Li, C.Li, C.Zhang** 2010 «Adsorption of  $Pb(II)$  on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies», *Bioresource Technology* 101, p:5808–5814
- [15] **M.E. Ossman, M.Abdel Fatah et Nahla A. Taha**, 2014 « $Fe(III)$  removal by activated carbon produced from Egyptian rice straw by chemical activation», *Desalination and Water Treatment*, 52, p3159-3168
- [16] **O.Hamdaoui et E.Naffrechoux** 2007 «Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters», *Journal of Hazardous Materials* 147, p401–411
- [17] **Z.Belala, M.Jeguirim, M.Belhachemi, F.Addoun et G.Trouvé.**, 2011 «Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies», *Desalination* 271, p: 80–87
- [18] **H.A. AL-Aoh, R.Yahya, M. Jamil Maah et M. Radzi Bin Abas** 2013 «Adsorption of methylene blue on activated carbon fiber prepared from coconut husk: isotherm, kinetics and thermodynamics studies», *Desalination and Water Treatment*, 1–13
- [19] **D.Khalfani et M.Keraghel**, 2011 «Etude de la valorisation d'une biomasse marine, *Posidonia oceanica*, en tant que biosorbant des ions métalliques  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  » mémoire d'ingénieur, ENSSMAL.
- [20] **A.M.Aljeboree A.F.Alkaim et A.H.Al-Dujaili.**, 2014 «Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamics of crystal violet dye on coconut husk based activated carbon», *Desalination and Water Treatment*, 1–12
- [21] **C.H Giles et D.Smith**, 1974 «A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm», *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, N° 3.

# Conclusion générale



## Conclusion générale

---

Le jujube, très abondant en Algérie et très peu exploité peut être valorisé grâce à la mise en place d'un protocole d'activation en vue d'obtention d'un charbon actif utilisé dans le traitement des effluents liquides.

La caractérisation du jujube étudié dans ce travail a montré que son chauffage permet l'élimination d'environ 81% de sa composition, ce qui rassure sur la possibilité de son utilisation comme précurseur pour la fabrication du charbon actif.

Les procédés, de carbonisation, d'activation, et d'utilisation de l'acide sulfurique à différentes puretés comme agent activant ont permis d'aboutir à des charbons actifs de différentes caractéristiques. La structure poreuse des charbons actifs préparés leur confère une aptitude d'adsorption de métaux lourds et leur rétention en vue de leur élimination.

L'étude par la microscopie électronique à balayage a montré la présence de cavités, plus ou moins homogènes, sur les surfaces des charbons actifs préparés. Ces cavités diffèrent d'un charbon à un autre ce qui confère à notre charbon une surface spécifique assez importante. Le dosage de Boehm a montré que la teneur des groupements acides est plus importante que celle des groupements basiques; ce qui a donné aux échantillons traités un caractère fortement acide.

La cinétique est représentée au mieux par le modèle de pseudo-second ordre ( $R^2=0,999$ ) et montre que l'adsorption est caractérisée par la séquence préférentielle suivante: ( $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ ). Aucune hypothèse concluante n'a pu être tirée pour expliquer cette préférence, vu que les cations métalliques présentent la même valence bivalente positive. Une explication éventuelle serait que les sites actifs de charbon préparé à base des noyaux de jujube possèderaient plus d'affinité vis à vis du  $Pb^{2+}$ , La présence du plomb sous plusieurs formes assimilables par les fonctions de surface d'adsorbant pourrait éventuellement expliquer l'adsorption préférentielle de cet élément.

De la classification du Giles et al. (1974), nous avons conclu que l'isotherme d'adsorption du plomb est de type H, par contre celles d'adsorption du zinc et du cadmium sont de type L. L'étude des isothermes a démontré que c'est l'équation de Langmuir qui convient le mieux à la modélisation du phénomène d'adsorption, et qui se traduit par une adsorption en monocouche avec la présence de sites d'adsorption énergétiquement homogènes.

L'étude thermodynamique a mis en avant le caractère spontanée ( $\Delta G^\circ < 0$ ) pour la température de 298K pour les trois métaux lourds, et exothermique de la réaction

## Conclusion générale

---

( $\Delta H^\circ < 0$ ). Les valeurs négatives de l'entropie ( $\Delta S^\circ < 0$ ) obtenues pour tous les systèmes étudiés indiquent l'existence de l'ordre au niveau de l'interface adsorbat-adsorbant.

Dans ce travail nous avons synthétisé des charbons actifs à partir d'une biomasse locale et nous avons mis en évidence un traitement qui élimine les métaux lourds contenus dans des effluents liquides sur nos charbons actifs;

Cette initiation à la recherche nous a ouvert de nouveaux horizons pour la maîtrise de ce phénomène d'adsorption sur un charbon actif préparé à base des ressources naturelles.

Enfin, comme perspectives à l'amélioration de ce nouveau matériau, des essais complémentaires sont à envisager tels que:

- Détermination des surfaces spécifiques BET et des volumes poreux des charbons actifs préparés.
- Suivre l'évolution de la masse des noyaux de jujube avec la variation de la température et la vérification de son caractère endothermique ou exothermique par la réalisation des essais d'analyse thermique ATG, DTG et DTA.
- Optimiser les paramètres de carbonisation et d'activation du jujube afin d'aboutir aux meilleurs charbons actifs permettant l'élimination du maximum des métaux lourds.
- Se baser sur la régression non linéaire dans la modélisation des isothermes d'adsorption au lieu de la linéarisation qui est basée sur beaucoup d'hypothèse qui empêchent de modéliser correctement le phénomène étudié.



# Résumé

# Résumé

## Résumé :

La présente étude porte sur la valorisation d'une ressource naturelle très abondante dans notre pays « les noyaux de jujube » dans le domaine du traitement des effluents liquides. Des charbons actifs ont été préparés par activation chimique des noyaux de jujube puis caractérisés par différentes méthodes tels que : BET, MEB, FTIR. Une étude d'élimination des métaux lourds (plomb, zinc et cadmium) par adsorption sur le charbon actif préparé a été réalisée.

Les résultats de la caractérisation du charbon actif préparé montrent un développement de la surface du charbon. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de quelques minutes de contact, avec la séquence d'adsorption préférentielle suivante  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ .

Le modèle de pseudo seconde ordre décrit parfaitement la cinétique d'adsorption pour le charbon actif utilisé. La modélisation de la cinétique d'adsorption a également montré une forte contribution du phénomène de diffusion intra-particulaire. L'application des modèles de Langmuir, Freundlich, DR et Timkin pour la modélisation des isothermes d'adsorption a démontré que le modèle de Langmuir décrit mieux le processus d'adsorption des métaux lourds étudiés sur le charbon actif préparé et l'adsorption s'effectue en monocouche se faisant probablement sur des sites énergétiquement homogènes.

**Mots clés:** adsorption, charbon actif, métaux lourds, noyaux de jujube

## Abstract:

The aim of the present study is focus on the valorization of an abundant natural resource in our country called "jujube stones" this waste is used in order to remove heavy metals like Pb, Cd, Zn from water. Activated carbons were prepared by chemical activation of jujube stones with sulfuric acid; after that it were characterized by several methods such as BET, SEM and FTIR. An elimination study of heavy metals (plumb, zinc and cadmium) by adsorption onto prepared and commercial activated carbons was realized.

The activated carbon characterization shows a weak porous area development. The adsorption equilibrium was reached in few contact minutes with the following preferential adsorption sequence  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ .

The pseudo-second order model describes perfectly the adsorption kinetic for the studied activated carbon. The adsorption kinetic modelling shows also the strong contribution of the intra-particle diffusion. The modelling of the adsorption isotherms with the Langmuir, Freundlich, DR and Timkin models shows that the Langmuir model describes better the heavy metals adsorption process onto the studied activated carbon from which the confirmation of a monolayer adsorption probably performing on energetically homogeneous sites.

**Keywords:** adsorption, activated carbone, heavy metals, jujube stones

## ملخص:

تركز هذه الدراسة على استغلال احدى الموارد الطبيعية الوفيرة في بلدنا "نوى العناب" في مجال معالجة النفايات السائلة. تم اعداد الكربون المنشط من نوى العناب و تمييزه بأساليب مختلفة. قمنا بإجراء دراسة لإزالة ثلاث معادن ثقيلة, الرصاص, الزنك, الكاديوم عن طريق الامتزاز على الكربون المنشط.

نتائج تمييز الكربون المنشط تظهر تطور سطح الكربون و تم الوصول إلى توازن الامتزاز بعد بضع دقائق من الاتصال, مع احترام اولوية الامتزاز التالية بالنسبة للمعادن الثلاثة: الرصاص < الكاديوم < الزنك.

كما وجدنا ان امتزاز المعادن المدروسة يتبع نموذج حركية ثنائي الرتبة. و كما اظهرت النتائج مساهمة فعالة لظاهرة الانتشار داخل الحبيبات. قمنا بنمذجة بيانات الامتزاز باستخدام طريقة كل من لانجمير, فروندليش, در و تيمكا و تبين لنا ان طريقة لانجمير تعطي افضل النتائج مما يثبت حدوث امتزاز احادي الطبقة على مواقع متجانسة الطاقة.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز, الكربون المنشط, المعادن الثقيلة, نوى العناب.