



Faculté des Sciences et De Technologie
Département de sciences de la matière

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**
En chimie physique et analytique
Option : Environnement et traitement des eaux

**Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon
actif issu de noyaux de dattes**

Par : M^{elle} Nora SEDIRA

Directeur de mémoire : Y. HAMLAOUI M.C. Univ. Mohamed-Chérif Messaïdia S/A

Président : Mr. A. GHEID Pr. Univ. Mohamed Chérif Messaïdia-S/A

Rapporteur : Mr. M. H. SAMMAR Pr. Univ. Badji Mokhtar-Annaba.

Rapporteur : M^{elle}. S. DJERAD Pr. Univ. Badji Mokhtar-Annaba.

Membre invité : M^{elle}. S. BOURANENE M.C. Univ. Mohamed Chérif Messaïdia-S/A

Année universitaire 2012-2013

Remerciement

Le grand merci c'est à Dieu le très haut qui m'a aidé de réaliser ce travail.

Je remercie "Melle Saliha BOURANENE" maître de conférences à l'université de Mohamed Chérif Messaadia Souk-Ahras pour sa disponibilité, pour son savoir-faire, ses conseils, son guide, sa tolérance et sa gentillesse. Elle m'a permis de réaliser ce mémoire dans les meilleures conditions. Sa compétence, sa patience, son enthousiasme et l'attention particulière avec laquelle elle a suivi et dirigé ce travail ont permis son aboutissement à temps. J'ai acquis une méthodologie de travail bien organisée afin de ne pas se tromper de chemin.

Je remercie "Mr Youcef HAMLAOUI" maître de conférences à l'université de Mohamed Chérif Messaadia Souk-Ahras pour son aide et sa générosité et qu'il trouve ici la marque de mon respect. Qu'il me permet de le remercier pour ses précieux conseils, pour ses idées nobles, ses orientations claires et toujours judicieuses qui s'ajoutent à un esprit et un comportement hautement humains.

A l'adresse de "Mr Abd Elhak GHEID" professeur à l'université de Mohamed Chérif Messaadia Souk-Ahras, j'exprime mes plus vifs sentiments de très hautes considérations d'avoir accepté de présider le jury, malgré ses diverses préoccupations inhérentes à ses hautes responsabilités et ceci m'honore amplement.

Nous remercions vivement les membres du jury "Mr Mohamed el Haddi SAMMAR" professeur à l'université de Badji Mokhtar Annaba, ainsi que "Melle Souad DJERAD" professeur à l'université de Badji Mokhtar Annaba qui nous ont fait le grand honneur pour la lecture de ce mémoire et aussi d'avoir accepté de juger notre travail, qu'ils trouvent ici l'expression de nos sentiments les meilleures et nos remerciements les plus sincères en guise de notre humble reconnaissance pour la tension qu'ils ont prêtée à notre travail.

Notre reconnaissance s'adresse à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont généreusement contribué à l'élaboration de ce mémoire. Et ainsi que le chef et tous les fonctionnaires du laboratoire de chimie de Souk/Ahras.

Remerciement

Un grand merci c'est à dieu le très haut qui m'a aidé de réaliser ce travail Mme Bouranene Saliha avec disponibilité son savoir-faire ,ses conseils, son guide, sa patience et tolérance et sa gentillesse, elle m'a permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions. Sa compétence, sa patience, son enthousiasme et l'attention particulière avec laquelle elle a suivi et dirigé ce travail ont permis son aboutissement à temps. J'ai acquis une méthodologie de travail bien organisée afin de ne pas se tromper de chemine

Nous remercions vivement les membres du jury qui nous ont fait le grand honneur pour la lecture de ce mémoire et aussi d'avoir accepté de juger notre travail.

Notre reconnaissance s'adresse à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont généreusement contribué à l'élaboration de ce mémoire. Et ainsi que le chef et tous les fonctionnaires du laboratoire de chimie de Souk/Ahras.

Dédicaces

*Après de longues années ce modiste manuscrit voit enfin
le jour*

*Je le dédie d'abor les deux prunelles de mes yeux
mais adorables mon père*

*Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de vos
Sacrifices,*

Amon amis qui est toujours à mes cotés

*Vos encouragements constants ont toujours été pour moi
Des plus précieux.*

Et surtout mes frères et mes sœurs

À toutes ma famille sedira

Et à tous mes amis surtout M. Yazid

Et la direction du commerce

Pour tout l'encouragement et le soutien que j'ai trouvé

Auprès de vous.

Je vous aime tous et j'espère que la vie vous préservera

Plein de bonheur,

De réussite, de prospérité et une très bonne santé.

SOMMAIRE

Abstract	
Résumé	
Introduction générale	1
Chapitre I: Pollution par les métaux lourds	3
I.1. Introduction	3
I.2. Définition	4
I.3. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement.....	5
I.3.1. Effet sur la santé	5
I.3.2. Effet sur l'environnement	7
I.4. Source d'émission	7
I.5. Les rejets des métaux lourds dans l'eau	8
I.6. Métaux lourds	9
I.6.1. Le plomb	9
I.6.1.1. Caractéristiques et propriétés	9
I.6.1.2. Caractéristiques physico-chimiques	10
I.6.1.3. Contamination de l'eau	10
I.6.1.4. Toxicité	11
I.6.2. Le zinc	12
I.6.2.1. Propriétés chimiques	13
I.6.2.2. Effet sur la santé	13
I.6.2.3. Effet sur l'environnement	14
I.6.3. Le Cuivre	15
I.6.3.1. Origine des contaminations	15
I.6.3.2. Propriétés chimiques	16
I.6.3.3. Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement	16

I.6.4. Le cobalt	16
I.6.4.1. propriétés chimiques	17
I.6.4.2. Effet du cobalt sur la santé	17
I.6.4.3. Impact du cobalt sur l'environnement	18
I.6.4.4. Toxicité, écotoxicité du cobalt	19
I.7. Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds	20
I.7.1. Procédés de transfert liquide-solide	21
I.7.1.1. Electrolyse	21
I.7.1.2. Précipitation	21
I.7.1.3. Echange d'ion	22
I.7.1.4. Adsorption	22
I.7.2. Procédés de transfert membranaire	22
I.7.2.1. Osmose inverse	22
I.7.2.2. Electrodialyse	22
I.7.3. Procédés biologiques	23
I.7.3.1. Phénomène de biosorption	23
I.7.3.1.1. Biosorbants et leurs structures des parois	23
I.8. Conclusion	24
Références bibliographiques	24
Chapitre II : Généralités sur l'adsorption	30
II.1. Introduction	30
II.2. Définition et description générale de l'adsorption	30
II.3. Paramètres influant sur l'adsorption	30
II.4. Comment l'adsorption a-t-elle lieu ?	31
II.5. Type d'adsorption	32
II.5.1. Physisorption	32
II.5.2. Chimisorption	33

II.5.3. Application	33
II.6. Description du mécanisme d'adsorption	35
II.7. Équilibre d'adsorption sur un solide	35
II.7.1. Cinétique d'adsorption.....	35
II.8. Isothermes d'adsorption	36
II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption	37
II.8.2. Modèle d'isotherme d'adsorption	39
II.8.2.1. Modèle de Langmuir	39
II.8.2.2. Théorie de BET	41
II.8.2.3. Modèle de Freundlich	41
II.9. Types d'adsorbants	43
II.9.1. Charbons actifs	43
II.9.2. Adsorbants minéraux	43
II.9.2.1. L'argile	43
II.9.2.2. La zéolithe	43
II.9.2.3. L'alumine activée	44
II.9.2.4. Le gel de silice	44
II.9.3. Adsorbants à base de polymère	44
II.10. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	45
II.10.1. La température	45
II.10.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat	45
II.10.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant	45
II.11. Application de l'adsorption en phase liquide	46
II.12. Conclusion	46
Références bibliographiques	47
Chapitre III : Etude de la préparation de charbon actif à partir des matériaux organiques	50

III.1. Introduction	50
III.2. Origine de charbon	51
III.3. Définition	52
III.4. Propriétés	54
III.4.1. Le volume poreux et la taille des pores	54
III.4.2. Le degré d'activation	57
III.4.3. La surface spécifique	57
III.4.4. La surface externe	57
III.4.5. Les caractéristiques physiques	59
III.4.6. La granulométrie	59
III.4.7. La dureté	59
III.4.8. La masse volumique	59
III.4.9. Le taux de cendre	59
III.4.10. Les fonctions de surface	59
III.4.11. Les caractéristiques chimiques	60
III.5. Qualité et performances	60
III.6. Utilisations	61
III.6.1. Filtration	61
III.6.2. Chimie	62
III.6.3. Industrie	62
III.6.4. Autres utilisations	62
III.6.5. Alimentation	63
III.7. Fabrication de charbon actif	65
III.8. Les précurseurs utilisés pour la fabrication de charbon actif	68
III.9. Exemple de préparation de charbon actif à partir d'un matériau organique: noyaux de dattes	69
III.9.1. Origine de noyaux de dattes	69

III.9.2. Fabrication de charbon actif	70
III.9.2.1. Composition chimique	71
III.9.2.2. Mode de préparation	71
III.9.2.3. Imprégnation	72
III.9.2.4. Activation	72
III.10. Conclusion	73
Références bibliographiques	75
Chapitre IV : Partie expérimentale	80
IV.1. Méthode de dosage	80
IV.1.1. Principe	81
a) La spectrophotométrie UV-Visible	81
b) Loi de Beer-Lambert	82
c) Mesure de l'absorbance	83
IV.1.2. Méthode expérimentale de dosage	83
IV.2. Préparation du charbon à base de Noyaux de datte	84
IV.2.1. Charbon brut	84
IV.2.2. Charbon carbonisé	85
IV.2.3. Charbon activé	85
IV.3. Caractérisation de charbon	85
IV.3.1. Granulométrie	85
IV.3.2. Taux d'humidité	86
IV.3.3 Densité.....	86
IV.3.4. Mesure de pH	86
IV.4. Solutions et réactifs utilisés	86
IV.4.1. Préparation d'une solution tampon pH=10	86
IV.4.2. Préparation d'EDTA	86
IV.4.3. Solutions mères des cations métalliques	86

IV.5. Elimination des cations métalliques par adsorption	87
IV.6. Optimisation des conditions opératoires d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif	88
IV.6.1. Temps de contact	88
IV.6.2. Masse du charbon actif	89
IV.6.3. Rapport volume du liquide / masse du solide	89
IV.6.4. Vitesse d'agitation	89
IV.6.5. Température	89
IV.6.6. pH	89
IV.6.7. Force ionique	90
IV.7. Comparaison de la capacité d'adsorption entre un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial	90
IV.8. Adsorption de plomb sur charbon activé issu de noyaux de dattes en présence d'un autre élément	90
Résultats et Interprétations	91
IV.9. Résultats de dosage par spectrophotométrie UV-Visible	91
A) Plomb contenu seul en solution	91
B) Plomb mélangé avec le cobalt en solution	93
C) Plomb contenu avec d'autres éléments en solution	94
IV.10. Caractérisation du charbon préparé à base de noyaux de dattes	95
A) Etude de la répartition granulométrique	95
B) Etude de l'humidité	96
Le tableau IV.3 regroupe quelques caractéristiques en termes de pH et de densité apparente déterminées d'après les essais faits au laboratoire	98
C) Etude de la densité apparente	98
D) Etude de pH	98
IV.11. Choix de type d'adsorbant	99
IV.12. Etude des paramètres influençant sur l'adsorption des ions de plomb sur charbon actif	99

A) Détermination du temps de contact	100
B) Effet de la masse du charbon actif	100
C) Effet du rapport volume du liquide / masse du solide	101
D) Effet de la vitesse d'agitation	102
E) Effet de la température	103
F) Effet du pH.....	103
G) Effet de la force ionique	105
IV.13. Modélisation d'adsorption	106
A) Modélisation des résultats d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes à température ambiante	106
B) Modélisation des résultats d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes à différentes températures	109
V.14. Etude comparative entre la capacité adsorbante du charbon activé issu de noyaux de dattes et d'un charbon actif commercial	110
V.15. Résultats d'adsorption des ions de plomb en présence d'autres ions	112
Références bibliographiques	114
Conclusion générale	117
Annexe	119

Liste des Figures

Figure II.1 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption	31
Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique	32
Figure II.3 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant	35
Figure II. 4: Structure du volume poreux d'un bon adsorbant	36
Figure II.5 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide	39
Figure. II.6 : Modèle d'adsorption en monocouche	41
Figure II.7 : Modèle d'adsorption en multicouches	41
Figure III.1 : formation du charbon	51
Figure III.2 : Charbon actif	52
Figure III.3 : Représentations schématisées d'un grain poreux	55
Figure III.4 : Répartition de la taille des pores	55
Figure III.5: Clichés de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif	65
Figure III.6: Distribution de taille des pores de charbon actif en fonction des applications visées	56
Figure III.7: Représentation schématique de la surface externe et interne d'un matériau poreux	58
Figure III.8: Représentation de la surface externe et interne d'un matériau poreux	58
Figure III.9: Les étapes de fabrication du charbon actif	66

Figure III.10 : Effet du temps d'activation sur le rendement d'activation	73
Figure III.11 : Effet de la taille des particules sur le rendement d'activation	73
Figure IV.1 : Formule développée de l'EDTA	80
Figure IV.2 : Schéma d'un spectrophotomètre	81
Figure IV.3 : Charbon brut issu de noyaux de dattes	84
Figure IV.4 : Schéma descriptif d'une expérience d'adsorption	88
Figure IV.5 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{Pb-EDTA}]^{2+}$ à pH 10	92
Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage de plomb à pH 10	93
Figure IV.7 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{Co-EDTA}]^{2+}$ à pH 10	94
Figure IV.8 : Spectre d'absorption des complexes $[\text{Pb-EDTA}]^{2+}$ et $[\text{Co-EDTA}]^{2+}$ en mélange à pH 10	94
Figure IV.9 : Courbe granulométrique du charbon issu de noyaux de dattes	96
Figure IV.10 : Variation du taux d'humidité en fonction de la taille des grains pour charbon carbonisé et activé	98
Figure IV.11 : Résultats d'adsorption des ions de plomb sur charbon préparé à base de noyaux de dattes	99

Figure IV.12 : La cinétique d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif préparé à partir de noyaux de dattes	100
Figure IV.13 : Influence de la masse du charbon actif issu de noyaux de dattes sur l'adsorption des ions de plomb	101
Figure IV.14 : Effet du rapport; volume du liquide / masse du solide; sur l'adsorption des ions de plomb	102
Figure IV.15 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des ions de plomb	103
Figure IV.16 : Effet de la température sur l'adsorption des ions de plomb	103
Figure IV.17 : Effet de pH sur l'adsorption des ions de plomb	104
Figure IV.18 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions de plomb	105
Figure IV.19 : Isotherme d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes	108
Figure IV.20 : Linéarisation du modèle de Langmuir appliquée à l'isotherme d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes	108
Figure IV.21 : Linéarisation du modèle de Freundlich appliquée à l'isotherme d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes	109
Figure IV.22 : Les isothermes d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de datte	110

Figure IV.23 : Résultats d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif commercialisé et issu de noyaux de dattes à 18 °C et 30 °C en faisant varier la concentration initiale du métal dans la solution de nitrate de plomb 111

Figure IV.24: Influence de la présence d'autres ions métalliques sur l'adsorption des ions de plomb par charbon actif issu de noyaux de dattes à 18 °C et 30 °C à concentrations équimassiques en solution 113

Liste des tableaux

Chapitre I :	
Tableau I.1: Classification périodique des éléments	5
Tableau I.2 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	8
Tableau I.3: Normes de rejet d'effluent en Algérie	9
Tableau I.4: Caractéristiques physico-chimiques du plomb	10
Tableau I.5 : Propriétés chimiques du zinc	13
Tableau I.6 : Propriétés chimiques du cuivre	16
Tableau I.7 : Caractéristiques physico-chimiques du Cobalt	17
Chapitre III :	
Tableau III.1: Avantages et inconvénients du charbon en poudre	54
Tableau III.2 : Composition chimique de noyaux de dattes	71

Tableau III.3 : Caractéristiques physiques des charbons actif	71
Chapitre IV	
Tableau IV.1 : Résultats du balayage UV-Visible des complexes [métal –EDTA] ²⁺ à pH 10	95
Tableau IV.2 : Variation de la masse de charbon brut en fonction du temps à 105 °C pour trois classes granulométriques	97
Tableau IV.3: Quelques caractéristiques du charbon préparé à base de noyaux de dattes: pH et densité apparente "d"	98
Tableau IV.4: Résultats d'adsorption sur charbon activé issu de noyaux de dattes	107
Tableau IV.5 : Paramètres équationnels des modèles de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption des ions de plomb sur charbon activé issu de noyaux de dattes (température ambiante)	109

ABSTRACT

Our work presents a double environmental aspect, on the one hand a valuation of natural products in case of date stones and secondly study the effectiveness of activated carbon adsorbent from these nuclei.

First time, we have developed a material rich in carbon from carbonization of homogenate obtained from date pits at 800 °C for a residence time of 60 minutes. Both types of coals obtained; crushed and carbonized; were used as adsorbents for water containing lead. All tests were performed in static mode.

To improve the adsorption capacity of carbonised date stones have undergone a chemical treatment with nitric acid 10 N for a day. Indeed, the effectiveness is evaluated through the following factors: contact time, mass of solid, ratio (volume of liquid / solid mass), stirring speed, temperature, pH and initial concentration of the metal.

Once the optimum conditions are determined, a comparison study was conducted between the adsorption efficiency of activated carbon produced from date stones and that of commercialized coal towards lead ions contained only in solution.

The influence of the presence of other metals in solution i.e., ions of cobalt, copper and zinc on the adsorption of lead ions was also discussed.

It is nevertheless worth noting that the modeling results obtained gave adsorption isotherms of type L.

Keywords: Adsorption; Date stones; Coal crude Carbonization, Activation Heavy Metals, Lead, Cobalt, Copper, Zinc.

Résumé

Résumé

Phénomènes d'adsorption la demande croissante des adsorbant utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coute de plus en plus cher qui suscite une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux adsorbant moins couteux a partir des matières qui ne sont pas classique, Concrètement à partir de déchets végétaux.

Dans ce travail nous avons préparé un matériau riche en carbone, a partir de sous produite Natural. Les noyaux de dattes par carbonaterons les Noyaux de dattes naturel et carbonique obtenus Sant utilisés comme adsorbant pour la carbonisation complété de Noyaux de datte et atteinte lorsque le rendent de carbonisation de vient fixe, et cela est réalisé à une température de 800° pendant un temps de Séjours 1 heure. Les capacités d'adsorption obtenues sont plus élevées que cette obtenues dans les cas des noyaux de datte Naturels.

Pour amélioies la capacité d'adsorption des carbonisas, les Noyaux de dattes ont subit un traitement chimique avec de l'acide nitrique 10 N, pendant une journée.

Cette étude comporte deux volets principaux : dans le premier nous avons essayé de donner les principaux aspects théoriques liés au processus de l'adsorption (généralités sur l'adsorption, cinétique d'adsorption, capacité d'adsorption, types d'isothermes), généralités sur la pollution par les métaux lourds et les méthodes de leur élimination.

En revanche dans le deuxième volet, nous avons étudié l'adsorption des métaux; Plomb, Cobalt, cuivre et zinc; sur un charbon brut préparé à base de noyaux de dattes et ce dans le cadre de valorisation des déchets.

Mots clés : Adsorption; Charbon brut; Noyaux de dattes; Métaux lourds; Plomb ; Cobalt ; Cuivre; Zinc.

يعد عملنا هذا ذو بعدين بيئيين أساسيين ، فمن جهة فهو استغلال و تثمين للمنتوجات الطبيعية مثل نوى التمر و من جهة أخرى فانه يمثل دراسة لفعالية الادمصاص للفحم النشط الناتج عن هذه النوى .

ففي المرحلة الأولى ، حضرنا مادة غنية بالفحم عن طريق التفحيم للجناسة المستخلصة من نوى التمر عند 800 درجة مئوية خلال مدة 60 دقيقة . فنوعي الفحم المتحصل عليه المجنس و المفحم تم استعمالهما كدمصاص للمياه المعبأة بالرصاص . و للعلم فان كل التجارب تم إجراؤها في حالة ساكنة.

و من أجل تحسين قدرة الادمصاص للفحم فقد تم إدخال تعديلات كيميائية على نوى التمر عن طريق حمض النتريك 10 ن خلال يوم ، و بالفعل فقد تم تقييم الفعالية من خلال العوامل التالية : مدة الاتصال، كتلة الصلب والعلاقة بين حجم السائل و كتلة الصلب، سرعة التحريك، الحرارة، الحموضة والتركيز الأولي للمعدن.

و عند توفر الشروط المثلى ، تم إجراء دراسة مقارنة بين فعالية الادمصاص للفحم النشط المصنع اعتمادا على نوى التمر مع الفحم التجاري المسوق تجاه أيونات الرصاص المتواجدة بالمحلول .

إن تأثير تواجد عناصر أخرى معدنية بالمحلول مثل ايونات الكوبالت، النحاس و الزنك على ادمصاص ايونات الرصاص تم أيضا فحصها .

وكما يجب الإشارة أيضا إلى أن نمذجة نتائج الادمصاص المتحصل عليها أعطت خطوط ثوابت حرارة من نوع ل.

كلمات مفتاحية : ادمصاص - نوى التمر - فحم خام - التفحيم - التنشيط - مواد ثقيلة - رصاص - كوبالت - نحاس - زنك.

La tâche actuelle du spécialiste en traitement des eaux ne consiste pas uniquement à appliquer des principes connus, étant donné que la croissance démographique et l'industrialisation, ont augmenté la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les rivières et les lacs; ce qui a donné naissance à de nouveaux problèmes (les virus, les métaux lourds et les micropolluants...); et a engendré autant de risques que le spécialiste doit résoudre techniquement et de façon économique.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine végétale avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds. Parmi ces matériaux, les noyaux de dattes ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption.

Des quantités importantes de noyaux de datte sont générées chaque année et constituent une source significative de déchets agricoles. De tels sous produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets.

Elaborer des charbons à partir des déchets agricoles permet d'une part de les éliminer et d'autre part d'optimiser le rendement et les coûts de production des exploitations.

L'objectif de notre travail est d'éliminer certains métaux lourds par adsorption sur un support obtenu à partir des sous produits naturels à savoir les noyaux de dattes. Le principe de notre choix repose surtout sur des considérations purement économiques, car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels, n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant; soit à l'état brut ou après certaines opérations ne nécessitant pas de grand investissement en apport d'énergie ou de matière, afin d'une

amélioration notable de leur efficacité car le degré d'investissement conditionnera le choix d'un support donné.

Dans ce contexte, notre contribution consiste à la valorisation des déchets végétaux (noyaux de dattes) et l'étude de leur pouvoir adsorbant vis-à-vis des métaux lourds notamment les ions de plomb contenus dans des solutions simples de nitrate de plomb et dans des solutions mixtes i.e. nitrate de plomb en présence: de nitrate de cobalt, nitrate de cuivre et nitrate de zinc.

Ce mémoire comporte quatre chapitres:

- ✓ Dans le premier chapitre nous donnons des généralités sur la pollution par les métaux lourds notamment; le plomb, le cobalt, le cuivre et le zinc ; les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement, leurs impacts sur l'homme ainsi que quelques procédés d'élimination de ces métaux.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption et les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène.
- ✓ Le troisième chapitre est une étude bibliographique sur le charbon actif et les précurseurs les plus utilisés pour la fabrication de ce dernier en exposant quelques résultats des travaux effectués dans ce domaine.
- ✓ Dans le quatrième chapitre nous présentons la procédure expérimentale (protocoles et méthodes) mise en place au cours de cette étude et les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

Une conclusion générale et des suggestions et recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail sont données en dernier.

I.1. Introduction

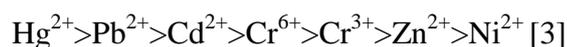
Les métaux lourds sont naturellement présents dans les roches et les sols. La présence des gisements métallifères contribue à la contamination métallique des eaux. Néanmoins, l'essentiel provient des apports d'origines industrielles, qu'il s'agisse des exploitations minières, des activités industrielles anciennes, ou des activités actuelles.

Les éléments métalliques surveillés sont le fer, le chrome, le zinc, le nickel, qui sont utiles au monde vivant en très faibles quantités, et les métaux lourds, dont on ne connaît aucune utilité pour l'homme, et qui ont la propriété de s'accumuler dans la chaîne alimentaire : mercure, cadmium, plomb, arsenic, etc.

Les métaux lourds ont un fort caractère bioaccumulatif et ont la particularité de ne pouvoir être éliminés. Ils changent simplement de forme. Au-delà d'un certain seuil, ils deviennent des toxiques importants pour l'homme [1].

Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité). En effet, à côté des formes minérales les plus simples (exemple : Pb^{2+}), les métaux lourds peuvent aussi exister sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le plomb tétraéthyl des essences) mais aussi sous forme de complexes : (le salicylate de plomb, provenant de la complexation du plomb avec une substance humique des sols) ou encore sous forme de chélate (exemple plomb-EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soit la transformation qu'elles subissent lors de leur cheminement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité [2].

Le classement des métaux lourds par ordre de toxicité est le suivant :



Dans ce chapitre nous exposerons successivement, la signification du terme «métaux lourds», les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement et leurs impacts sur l'homme. Ensuite nous donnerons quelques généralités sur les métaux lourds; notamment le métal cible de notre étude i.e. le plomb et les autres métaux que nous avons utilisés à savoir; zinc, cuivre et cobalt; ainsi que quelques procédés d'élimination de ces métaux.

I.2. Définition [4, 5]

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5 [6],
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z = 11$),
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C_6H_5N).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité, sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 (tableau I.1), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement.

Tableau I.1: Classification périodique des éléments [7].

Bloc s												Bloc p						
H		<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5 </div>																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Bloc f															
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

I.3. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement

I.3.1. Effet sur la santé [8, 9]

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres.

Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes sont :

- irritabilité
- peur
- nervosité
- inquiétude
- instabilité émotionnelle
- perte de confiance
- timidité (symptôme principal chez les adolescents)
- indécision
- perte de la mémoire immédiate

- toutes les sortes d'insomnies
- dépression

Symptômes neurologiques :

- fourmillement des mains
- sentiment de brûlure constante avec endormissement des membres inférieurs (symptôme caractéristique des perturbations dues au mercure)
- léger tremblement des mains.

Symptômes de la tête :

- saignement des gencives
- gencives qui se retirent mettant l'os du maxillaire à nu
- dents qui bougent
- mauvaise haleine
- sentiment de brûlure sur les lèvres, la langue et le visage
- abcès buccaux
- vertiges
- sifflement dans les oreilles
- troubles de l'audition
- difficultés oculaires (baisse de la vision des contrastes et des couleurs dues à des dépôts de métaux lourds dans le cervelet)

Symptômes digestifs :

- allergies alimentaires, particulièrement aux œufs et au lait
- coliques

Symptômes cardiaques :

- arythmie due aux dépôts de métaux lourds dans les nerfs commandant l'activité cardiaque
- problèmes de pression (à ce sujet une étude à long terme effectuée sur 10.000 patients démontre qu'après six mois de traitement au DMPS, c'est un chélateur, les problèmes de pression avaient disparu et que le taux de cholestérol s'était normalisé).

I.3.2. Effet sur l'environnement [10-15]

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson.

Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS.

I.4. Source d'émission

Les principales industries polluantes sont la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement de surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries (voir tableau I.2), le verre, la photographie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie, La circulation routière génère des pollutions aux plomb et zinc [16].

L'élimination de ces pollutions passe par plusieurs types de processus dont les procédés physicochimiques, la concentration-évaporation mais la diversité des polluants complexifie les méthodes de traitement.

En règle générale, on retiendra que pour éliminer les métaux, il est nécessaire de les rendre solubles. Ceux-ci sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ils sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas en elles-mêmes de danger à proprement parler. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques, vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants.

Outres ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds participant à leurs diffusion dans l'environnement.

Tableau I.2 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [17].

Utilisation	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu,
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, Sn,
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn,
Verre	As, Zn, Sn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Mn, Sn, Ni, Cu
Matières plastiques Cd, Sn, Pb	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd
Raffinerie	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn

I.5. Les rejets des métaux lourds dans l'eau

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) ont rejeté leurs effluents dans ceux-ci. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de station d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme [18].

Le tableau (I.3) présente les normes de rejet d'effluents, à titre indicatif, par rapport aux métaux lourds en Algérie.

Tableau I.3: Normes de rejet d'effluent en Algérie [18].

Métal	Concentration (mg/L)
Al	3
Cd	0,2
Cr (total)	0,5
Fe	3
Mg	1
Hg	0,01
Ni	0,5
Pb	0,5
Cu	0,5
Zn	3

I.6. Métaux lourds

I.6.1. Le plomb

Est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (Galène) [19]. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (Cérusite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique.

I.6.1.1. Caractéristiques et propriétés

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 [20]. Quand 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 les essences [21].

I.6.1.2. Caractéristiques physico-chimiques

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau (I.4).

Tableau I.4: Caractéristiques physico-chimiques du plomb [22]

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 ± 0,1 u
Masse volumique	11,35 g·cm ⁻³ (20 °C)
Température de Fusion	327,46 °C
Température d'ébullition	1 749 °C

I.6.1.3. Contamination de l'eau

Le plomb peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration...). Le plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Éliminé de l'eau soit par migration vers les sédiments où il est retenu par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, soit par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure), ce qui réduit le risque de contamination du milieu aquatique à court terme. La quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH [23]. Néanmoins, d'importantes quantités de plomb stockées dans les sédiments depuis plusieurs années pourraient être libérées à la suite de perturbations climatiques et entraîner une pollution hydrique.

Le plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension. En moyenne les rivières contiennent entre 3 et 30 ppb. L'eau de mer contient de faibles quantités de plomb 2-30 ppt [24].

I.6.1.4. Toxicité

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 [25].

I.6.1.4.1. Principaux effets toxiques pour l'homme

A. Chez l'adulte [26]

Le saturnisme désigne l'ensemble des manifestations de l'intoxication par le plomb. Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal mais ses principaux organes cibles sont : le système nerveux, les reins et le sang.

- *Le système nerveux :*

Le plomb est responsable d'atteintes neurologiques. En cas d'intoxications massives, l'effet neurotoxique du plomb peut se traduire par une encéphalopathie convulsivante pouvant aller jusqu'au décès. En cas d'intoxication moins sévère, on a observé des troubles neurocomportementaux et une détérioration intellectuelle.

- *La moelle osseuse et le sang :*

Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des globules rouges et à une anémie.

- *Le cancer :*

Plusieurs études épidémiologiques ont tenté de mettre en évidence la cancérogénicité du plomb. L'administration de fortes doses de plomb a induit des cancers du rein chez de petits rongeurs. En revanche, il n'a pas été mis en évidence de surmortalité par cancer dans les populations exposées au plomb. Contenu de l'ensemble de ces études, le plomb est considéré comme une substance cancérigène possible pour l'homme [27].

- La reproduction :

Stérilité, mortalité, morbidité post-natale et perturbation du système endocrinien.

B. Chez l'enfant [28]

Le risque d'intoxication saturnique est plus élevé chez les jeunes enfants, plus particulièrement de 1 à 3 ans :

L'absorption digestive des dérivés du plomb est plus importante que chez l'adulte à exposition égale, l'organisme de l'enfant absorbe 50 % du plomb ingéré, tandis que la proportion chez l'adulte est seulement de 5 à 7 %, les effets toxiques, à imprégnation égale, en particulier sur le système nerveux central en développement, sont plus importants et plus sévères. Le système nerveux central des enfants est particulièrement sensible à l'action toxique du plomb. Une encéphalopathie aiguë convulsivante apparaît généralement lorsque la plombémie est de l'ordre de 1.000 g/l. Une exposition de courte durée à de fortes doses de plomb peut provoquer des vomissements, de la diarrhée, des convulsions, le coma ou même la mort.

I.6.2. Le zinc

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

La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % des volumes de zinc utilisés dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels...etc. Le laiton, alliage de cuivre et de zinc et le bronze, alliage de cuivre et d'étain auquel on ajoute parfois du zinc, consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc pour pièces moulées (automobile, biens d'équipement manager, pièces industrielles, ...) représentent 14 % de la consommation de Zinc, les produits chimiques 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture) 11%. Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc appelé blende ou sphalérite

(ZnS). C'est le sulfure le plus fréquent sur la surface de la terre. Il peut contenir des impuretés métalliques.

I.6.2.1. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du Zinc sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.5 : Propriétés chimiques du zinc [29]

Numéro atomique	30
Masse atomique	65,37 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,11 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	420°C
Température d'ébullition	907°C

I.6.2.2. Effet sur la santé

Le zinc est une substance très commune qui est présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevée lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques.

Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances.

Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, 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 et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires [30]. Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut

mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours.

Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait.

I.6.2.3. Effet sur l'environnement

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en zinc de façon non naturelle du fait du rejet de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier.

La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui basique ment signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement.

L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau.

Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc.

D'importantes quantités de zinc peuvent être trouvées dans le sol. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines [31].

Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes. Du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer.

Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc. Du fait de ces effets sur les plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Malgré ça les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés.

Enfin le zinc peut interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre. La décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie de ce fait.

I.6.3. Le Cuivre

Élément chimique de numéro atomique $Z = 29$. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés.

En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacque, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [32].

I.6.3.1. Origine des contaminations

Le cuivre est un métal très employé dans les alliages, parmi lesquels le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, zinc et nickel), et dans l'industrie électrique. Il est également répandu dans les réseaux de distribution du fait de sa résistance à la corrosion. Les sels de cuivre sont largement utilisés dans l'agriculture en tant qu'insecticides, fongicides, algicide, et dans l'industrie textile et photographique, la fabrication de pigments, les tanneries, les traitements de surface et la céramique. Les activités anthropiques constituent de ce fait la principale cause de pollution cuprique des eaux naturelles [32].

En dehors des pollutions industrielles ou du traitement agricole, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution (0,5 à 1 mg/L), plus rarement il constitue le résidu d'un traitement des algues par les sels de cuivre.

Du point de vue industriel, l'acide cyanhydrique et l'ammoniaque sont très agressifs pour le cuivre, car ils donnent naissance à des complexes très stables. Le premier se rencontre surtout dans l'industrie pétrolière; quant au second, il peut provenir de la décomposition thermique des amines utilisées pour la protection de certaines tuyauteries. Le cuivre est susceptible de perturber l'épuration des eaux résiduaires par les boues activées, cela à des teneurs faibles (1 mg/L) et la digestion des boues avec des teneurs plus élevées (100 mg/L) [33, 34].

I.6.3.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.6 : Propriétés chimiques du cuivre [35]

Numéro atomique	29
Masse atomique	63.546 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	8,9 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	1083°C
Température d'ébullition	2595°C

I.6.3.3. Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement [36]

Le cuivre est un métal nuisible pour l'environnement, il est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il précipite sous forme de carbonate (dans les eaux dures), alors que par ingestion, le cuivre métallique n'est pas toxique, ses sels minéraux et principalement les sels solubles, donnent des intoxications sévères, la mort pouvant survenir après l'ingestion de 10 g de sulfate de cuivre ou de 15 g d'hydrogénocarbonate de cuivre. Lors d'une exposition répétée, le cuivre entraîne des vomissements verdâtres, des douleurs abdominales, une diarrhée, une atteinte du rein et du foie.

L'intoxication chronique est marquée par un amaigrissement et des difficultés à la respiration. La présence d'une certaine quantité de cuivre dans l'eau potable peut donner à l'eau une saveur très désagréable pour des concentrations comprises entre 1-2 mg/L et rend l'eau non potable si la concentration dépasse 5 mg/L.

I.6.4. Le cobalt

Est un élément chimique, de symbole Co et de numéro atomique 27 et de masse atomique 59. Il est utilisé en métallurgie (33%) pour les superalliages (22%) et les alliages durs (11%). Une part importante (22%) part dans la fabrication d'accumulateurs, secteur en pleine évolution et une autre (7% pour la fabrication d'aimants). Le cobalt est également utilisé dans des secteurs non-métallurgiques comme la catalyse (11%), les pigments (9%), les pneus les colles les savons... La production mondiale de cobalt en 2006 a été de 55 000 tonnes. La chimie du cobalt en solution aqueuse et la formation de complexes est particulièrement riche [37].

I.6.4.1. propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du plomb sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.7 : Caractéristiques physico-chimiques du Cobalt [37]

Numéro atomique	27
Masse atomique	58,9332 g.mol ⁻¹
Masse volumique	8,9 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1495 °C
Température d'ébullition	2900 °C

I.6.4.2. Effet du cobalt sur la santé [37]

Etant donné que le cobalt est très présent dans l'environnement, l'homme peut y être exposé en respirant l'air, en buvant l'eau ou en mangeant des aliments qui contiennent du cobalt. Des contacts de la peau avec un sol ou de l'eau contenant du cobalt peuvent aussi augmenter l'exposition.

Le cobalt n'est pas souvent directement disponible dans l'environnement, mais lorsque les particules de cobalt ne sont pas liées au sol ou à des sédiments, la consommation par les plantes et les animaux est plus élevée. Ainsi, il peut y avoir une accumulation importante de cobalt dans les plantes et les animaux.

Le cobalt présente certains bienfaits pour l'homme, c'est un des composants de la vitamine B12, qui est essentielle. Le cobalt est utilisé pour traiter l'anémie chez les femmes enceintes car il stimule la production de globules rouges.

Cependant, des concentrations trop importantes de cobalt peuvent être nocives. Lorsqu'on respire des concentrations trop importantes de cobalt dans l'air, on peut avoir des problèmes pulmonaires tels que l'asthme ou la pneumonie. Ce type de problème se produit essentiellement chez les personnes travaillant avec du cobalt.

Quand les plantes poussent sur un sol contaminé, elles accumulent de très petites particules de cobalt, surtout dans les parties de la plante que nous consommons comme les fruits et les graines. Les sols près des exploitations minières et des installations de fonte peuvent contenir des quantités importantes de cobalt. Par conséquent, la consommation de plantes ayant poussé sur ce sol par l'homme peut avoir quelques effets. Les effets résultants d'une consommation de concentrations élevées de cobalt sont:

-Vomissements et nausées.

- Problèmes de vision.

- Problème de cœur.

- Détérioration de la thyroïde.

Les effets sur la santé peuvent aussi être provoqués par les radiations des isotopes radioactifs du cobalt. Cela peut entraîner la stérilité, la chute de cheveux, des vomissements, des saignements, des diarrhées, le coma et même la mort. Ces radiations sont parfois utilisées chez les patients souffrant d'un cancer pour détruire la tumeur. Ces patients souffrent aussi de chute de cheveux, de diarrhées et de vomissements.

I.6.4.3. Impact du cobalt sur l'environnement [37]

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement: dans l'air, l'eau, la terre, les roches, les plantes et les animaux. Les poussières soufflées par le vent peuvent se retrouver dans l'air et l'eau et se déposer sur le sol. Le ruissellement des eaux de pluies à travers la terre et les roches contenant du cobalt peut apporter de cobalt dans les eaux de surface.

L'homme rejette de faible quantité de cobalt dans l'atmosphère lors de la combustion du charbon et de l'exploitation minière de minerais contenant du cobalt et, lors de la production et l'utilisation de produits chimiques à base de cobalt.

Les isotopes radioactifs du cobalt ne sont pas présents naturellement dans l'environnement, mais ils sont rejetés lors d'opérations dans les centrales nucléaires et lors d'accidents nucléaires. Étant donné qu'ils ont des temps de demi-vie relativement courts, ils ne sont donc pas particulièrement dangereux.

Le cobalt n'est pas détruit une fois qu'il a pénétré dans l'environnement. Il peut réagir avec d'autres particules ou s'adsorber sur les particules du sol ou sur les sédiments dans l'eau où la plupart du cobalt finit.

Les plantes qui poussent sur des sols contenant très peu de cobalt peuvent avoir une déficience en Cobalt. Quand des animaux vivent sur ces terres, ils souffrent de manque de cobalt qui leur est essentiel.

D'autre part, les sols près de l'exploitation minière et des installations de fonte peuvent contenir de grandes quantités de cobalt et, la consommation des plantes par les animaux peut avoir des effets sur leur santé. Le cobalt s'accumule dans les plantes et dans le corps des animaux qui les mangent mais, les fruits, légumes, poissons et autres animaux que nous mangeons, ne contiennent généralement pas de quantités importantes de cobalt.

I.6.4.4. Toxicité, écotoxicité du cobalt [38]

A dose infime, c'est un oligoélément (présent dans la vitamine B 12, et utilisé contre l'anémie, car favorisant les globules rouges). Sa toxicité est cependant supposée depuis longtemps ; le mot cobalt provenant d'ailleurs de l'allemand *kobalt* ou *kobold* ; un esprit maléfique qui hantait les mines dans la tradition germanique. Le métal aurait été ainsi nommé par les mineurs qui en éprouvaient la toxicité (de plus, il dévalorisait ou dégradait les autres éléments minés comme le nickel).

Sa toxicité peut être double, due à ses propriétés chimiques et/ou radiotoxiques de ses isotopes radioactifs dont le cobalt 60, utilisés pour la recherche et en médecine nucléaire, par exemple sous forme d'aiguilles pour tuer des cellules cancéreuses. Il peut agir en synergie avec d'autres métaux qui l'accompagnent souvent dans la nature (arsenic, et moindrement cuivre, nickel, manganèse).

- ***Dans les écosystèmes*** : Le cobalt a été peu tracé dans les environnements aquatiques. Selon Ifremer, on en trouve de 1 à 5 ng.L⁻¹ en mer et les fleuves pollués en amènent des quantités significatives (de 200 ng.L⁻¹ ont été mesurées à faible salinité dans la Seine et son estuaire). La chair des bivalves en contient ; par exemple

de 3 à 3,5 mg.kg⁻¹ (poids sec) en hiver et de 0,8 à 1,2 mg.kg⁻¹ en été chez des moules du Devon en 1977 et 1978. Des huitres du lagon de Navachiste au Mexique en contenaient de 0,3 à 1,9 mg.kg⁻¹ (p.s.) en 1991. La moule zébrée (moule d'eau douce) peut aussi en accumuler d'importantes quantités dans sa coquille.

Sa toxicité varie selon les organismes, les individus, le contexte et l'espèce chimique considérée (cobalt pur, en nanoparticule, cobalt II ou cobalt III, radioactif ou non, ou encore sels organiques et/ou inorganiques). Sa toxicité et sa mobilité pour les plantes et animaux augmentent avec l'acidité du sol. Les pluies acides peuvent en accentuer la mobilité et la biodisponibilité, avec risque de bioaccumulation et bioturbation par certaines plantes, champignons et animaux.

- **Chez l'Homme :** L'exposition au cobalt peut induire des affections pulmonaires (difficultés respiratoires évoluant éventuellement en asthme, ou pneumonie chez des travailleurs ayant respiré un air chargé en cobalt). Dans les années 60, certaines brasseries ajoutaient du cobalt dans leurs bières pour en stabiliser la mousse, ce qui a provoqué chez de grands buveurs de bière des nausées, vomissements et graves affections cardiaques. On n'a toutefois pas noté d'affections cardiaques chez les anémiques et femmes enceintes ayant été médicamentés au cobalt, mais des anomalies fœtales sont provoquées chez des animaux exposés en laboratoire à des taux élevés de cobalt lors de la grossesse.

Il est classé comme "**cancérogène possible**" par le Centre international de recherche sur le cancer ; car il provoque un cancer lorsqu'il est introduit dans un muscle ou sous la peau, mais il ne semble pas être cancérogène lorsqu'il est inhalé par animaux exposés via l'air, la nourriture ou l'eau. Ce risque pourrait augmenter s'il s'agit de nanoparticules, mais il ne semble pas avoir fait l'objet de recherches.

I.7. Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une technique de Dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients.

Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de

Transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques [39].

I.7.1. Procédés de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption) [39].

I.7.1.1. Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre).

L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes [39].

I.7.1.2. Précipitation

On entend par précipitation chimique la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction [40].

Dans le traitement des eaux usées la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds. Ces derniers sont précipités généralement sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum [41].

En pratique il faut tenir compte d'autres facteurs tels que :

- Le coût du réactif où sur ce plan les carbonates et les hydroxydes ne peuvent pas être concurrencés.
- La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera inévitablement dans les eaux et où dans ces cas les sulfures sont défavorisés.
- La séparation du précipité qui est généralement médiocre pour tous les procédés, et ne peut s'effectuer qu'à l'aide de poly électrolytes.

- Le pH intervient dans la plus part de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux, ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux [42].

I.7.1.3. Echange d'ion

Les techniques de l'échange d'ions sont connues et ont fait leurs preuves depuis très longtemps mais l'utilisation de celles-ci en industrie du traitement de surface est récente. Outre le recyclage de l'eau, le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds de solutions dilués en une solution métallique concentrée plus apte à un recyclage que le sont les boues. La mise en place du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet donc de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté.

Les échangeurs d'ions utilisés pour la déminéralisation des eaux de rinçage des ateliers de galvanoplastie sont les types et dans l'ordre suivant :

- échangeur cationique fortement acide à base de résine polystyrénique
- échangeur anionique faiblement à moyennement basique à base de résine polystyrénique et de préférence de structure macroporeuse [43].

I.7.1.4. Adsorption

Celle-ci est réalisée sur des matériaux naturels aussi bien synthétiques, dont les plus souvent utilisés sont les charbons actifs et les zéolithes. Cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé [44].

I.7.2. Procédés de transfert membranaire

I.7.2.1. Osmose inverse

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression [39]. C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires [45].

I.7.2.2. Electrodialyse

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (Gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane de dialyse [41], l'électrodialyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface [45].

I.7.3. Procédés biologiques

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les microorganismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et accumuler les métaux. Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays [46]. Parmi ceci, le processus de la biosorption, correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption.

I.7.3.1. Phénomène de biosorption

Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs [47]. La Biosorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en jeu l'affinité des micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) appelés aussi biomasses ou biosorbants pour les ions métalliques pour une épuration efficace des effluents Industriels, à un coût économiquement acceptable.

I.7.3.1.1. Biosorbants et leurs structures des parois

❖ *Les bactéries*

Les biomasses bactériennes sont générées en quantités relativement importantes comme sous produits de l'industrie agro-alimentaire. Les bactéries sont classées en deux grandes catégories en fonction de leur comportement lors d'un protocole de coloration, dite coloration de Gram. On distingue ainsi les bactéries Gram+ et Gram-. Le résultat (+ ou -) de la coloration dépend de la nature et de l'agencement de polymère.

Les bactéries ont un rapport surface/volume élevé, ce qui est une caractéristique qui tend à augmenter leur capacité d'adsorption [48].

❖ *Les algues*

Leur paroi est composée de fibres, emprisonnées dans une matrice amorphe. Les fibres sont

Constituées d'un polymère du glucose : la cellulose, la matrice est de composition variable

Suivant les espèces : acide alginique, galactose. Les principaux composants de cette structure sont riches en groupements carboxyle, hydroxyle, amine, phosphate et thiol [49].

❖ *Les champignons*

L'architecture de la paroi est complexe car elle est composée de plusieurs couches mettant en jeu différents constituants tels que la chitine (polymère de N-acétyl glucosamine), chitosane forme déacétylée de chitine, d'autres glucides et de protéines permettant la rétention des cations métalliques [50]. La richesse de ces composants en groupements fonctionnels (fonction carboxyle, amines) est l'un des atouts majeurs des champignons dans le domaine de la biosorption des métaux [51]. Parmi les champignons, on peut citer *Rhizopus arrhizus* qui contient 18% de protéines, 24% d'hexosamines (chitine et chitosane), 19% d'acide uronique, 13 % de sucre naturel et 9% de phosphate [52].

I.8. Conclusion

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Il a été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Décision n° 2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du 20 novembre 2001, établissement de la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau (JO CEL.331 DU 15.12.2001).
- [2] M. Dibenedetto et al, Méthode spectrométrique et de caractérisation, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Dossier SAM. Métaux lourds. (1997) 5.
- [3] G. Sposito, Trace metals in contaminated water, Environmental Science and Technology. 15 (4) (1981) 396-403.
- [4] M. Popescu, J. Blanchard, J. Carré, Analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels. Émission, fumées, odeurs et poussières, Édition Lavoisier Technique et Documentation. (1998).
- [5] C. Bliefert, R. Perraud, Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets, Traduction et adaptation de l'allemand. 1^{re} Edition de boeck. (2004) 369-388.
- [6] M. Gérard Miquel et al, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport d'information N° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech, déposé le 5 avril (2001).
- [7] E. Fourest, Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France. (1993).
- [8] M. Dietrich Klinghardt, Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich. le 14 mai (1998).
- [9] P. Duverneuil, B. Fnouillet, C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, État de l'art, Édition Lavoisier Technique et Documentation. Paris. (1997).
- [10] http://www.uoguelph.ca/cntc/publicat/toxtalk/french_toxtalk_w99.shtml.

- [11] ATSDR: Agence américaine des substances toxiques et du registre des maladies (Agency for Toxic Substances and DISEASE Registry), <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.
- [12] USEPA : Agence américaine de la protection de l'environnement (United States Environmental Protection Agency): base de données IRIS (Integrated Risk Information System), <http://www.epa.gov/iris/>.
- [13] Classification de l'union européenne, <http://www.kémi.se/nclass/default.asp>.
- [14] IARC-CIRC : International agency for Research on cancer, World HEALTH Organization-Centre international de recherche sur le cancer, Organisation mondiale de la santé : <http://www.iarc.fr/>
- [15] Fiche toxicologique IRERIS: <http://www.ineris.fr/>
- [16] D. Uverneuil, B. Fnouille, C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Edition LVOISIER (1997).
- [17] J. M. Brignon, L. Malherbe, S. Soleille, Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques, Rapport final, INERIS DRC-MECO-. (2005) 2004-59520.
- [18] D. Chapman, Water quality assessments et FNSPON second édition. (UNESCO/WHO/UNEP). (1996).
- [19] I. Bodek, W. Lyman, W. Reehl, D. Rosenblatt, Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods. SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway. (1988).
- [20] A. Kabata, H. Pendias, Trace elements in soils and plants, C.R.C. Press. 2nd Ed. (1992).
- [21] C. N. Hewitt, M.B. Rashed, Organic lead compounds in vehicles, Exhaust. Apple. Organomet. Chem2. (1988) 25-100.

- [22] International chemical safety card. Lead chromate (VI). Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003. (1991).
- [23] M. Schuhmacher, S. Granero, M. Bellés, J. Liobet, J. L. Domingo, Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator, *Toxicol Environ Chem (RFA)*. 56 (1996) 119-132.
- [24] A. Pichard, Plomb et ses dérivés. Fiche INERIS-DRC-01-25590, ETSC Api/SD-N° Code 257-Version2. Doc. (2002) 1-83.
- [25] J. Varet, BRGM. Communication au colloque « Santé-Environnement », Les Risques Cachés. 29 septembre (1999).
- [26] P. Levallois et al, « Lead exposure of children living in the Quebec City area ». *Trace Substances in Environmental Health XXIV*. (1991) 308-314.
- [27] Centre international de recherche pour le cancer. Overall evaluations of cancirogenecity to humain. (2002).
- [28] Estimation de l'INSERM. Surveillance de la population française vis à vis du risque saturnine. (1997).
- [29] J. Emsley, Les éléments chimiques, 2ème Edition POLYTECH. (1993).
- [30] P. Harry, A. Caubet, G. Durand, C. Mathieu, J. Marionneau, Y. Mauras, P. Allain, Intoxications aiguës par inhalation de chlorures de Zinc et d'aluminium (12 observations). *J. Toxicol. Clin. Exper.* (1989) 9, 359.
- [31] S. Prasada, Essentially and toxicity of Zinc, *Scand. J. Work. Env. Health*. 19, Suppl. (1993) 1, 134.
- [32] H. Muftah El-Naas, Sulaiman Al-Zuhair, Aanal Abu Alhaija, Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon, *Chemical Engineering Journal*. United. Arab. Emirates. 162 (2010) 997-1005.
- [33] J. Rodier, C. Bazin, J. P. Broutin, P. Chambon, H. Champsaur, L. Rodi, L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer, 8^{ème} Édition. (1996).

- [34] R. Djeribi, Etude de l'adsorption de quelques ions métalliques sur charbon actif et effets des ultrasons sur leur désorption, Mémoire de Magister. Université d'Annaba. (2005).
- [35] J. F. Blais, S. Dufresnes, G. Mercier, État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels, Revue des sciences de l'eau 12. (1999) 687-711.
- [36] R. Perrin, S.P. Schorff, Chimie industrielle, 2^{ème} Edition Masson. Octobre (1997).
- [37] <http://www.lenntech.fr/francais/data-perio/co.htm>
- [38] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cobalt>
- [39] P. Diard, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations D'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant, Thèse de Doctorat De l'INSA Lyon. France. (1996).
- [40] R. Leviel, Mémento Technique de l'Eau. Edition (1989).
- [41] W. W. Eckenfelder, Gestion des Eaux Usées Urbaines et Industrielles Tec & Doc, Edition (1982).
- [42] J. Wante, Métaux Lourds Délicate Epuration, Belgian Business & Industrie. Dossier Ecotop. (juin 1995) 87-91.
- [43] Ch. Oehme, "Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de Galvanoplastie", Ed "Oberfläche-Surface". Lewatit. n°6. (1971) 18.
- [44] Memento technique de l'eau, Neuvième Edition Tomel, (1989).
- [45] S. Azzoug, Dialyse de donnan de solution contenant du cuivre et de l'argent l'application à la séparation CULL/AG, Thèse de Magister U.S.T.H.B Alger. (1995).

- [46] J. C. Goudeau, Valorisation énergétique de la biomasse traitements thermiques perspectives et limites, 2ème Séminaire National sur la chimie Université d'Oran 18-20 recueil des séminaires. Novembre (1985).
- [47] K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajagopal, Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 502–507.
- [48] M. D. Mullen, D.C. Wolf, F.G. Ferris, T.J. Beveridge, C.A. Flemming, G.W. Bailey, Bacterial sorption of heavy metals, *Applied and Environmental Microbiology.* 55 (1989) 3143-3149.
- [49] D. Brady, B. Letebele, J.R. Duncan, P.D. Rose, Bioaccumulation of heavy metals by *scenedesmus*, *Selenastrum* and *chlorella* algae *Water.* 20 (1994) 213-218.
- [50] C. L. Brierley, Biomediation of metal-contaminated surface and ground waters, *J. Geomicrobiol.* 8 (1991) 201-223.
- [51] E. Guibal, Ch. Roulph, Fixation de l'uranium par un champignon filamenteux : Application au traitement d'effluents faiblement chargés, *Journal Français d'Hydrologie.* 21 (1990) 229-240.
- [52] E. Fourest, Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France. (1993).

II.1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

II.2. Définition et description générale de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [1]. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique.

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

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

II.3. Paramètres influant sur l'adsorption

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption. Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption.

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

Un mélange de composés à traiter va impliquer une compétition d'adsorption (sélectivité) entre les différents constituants et réduire les capacités unitaires d'adsorption (adsorption d'un composé pur).

L'humidité de l'air joue un rôle dans le cas du traitement de gaz. En effet, il y a compétition entre l'eau et le composé à adsorber préférentiellement. Ainsi, une humidité importante lors du piégeage de traces de solvant sera néfaste tandis qu'une humidité relative forte en présence d'une concentration élevée ($C > 10 \text{ g.Nm}^{-3}$) de polluant n'aura aucun effet. [2]

II.4. Comment l'adsorption a-t-elle lieu ?

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (figure II.1):

Etape 1 : Transfert de la particule → Très rapide.

Etape 2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide → Rapide.

Etape 3 : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration → Lente.

Etape 4 : Adsorption dans un micropore → Très rapide.

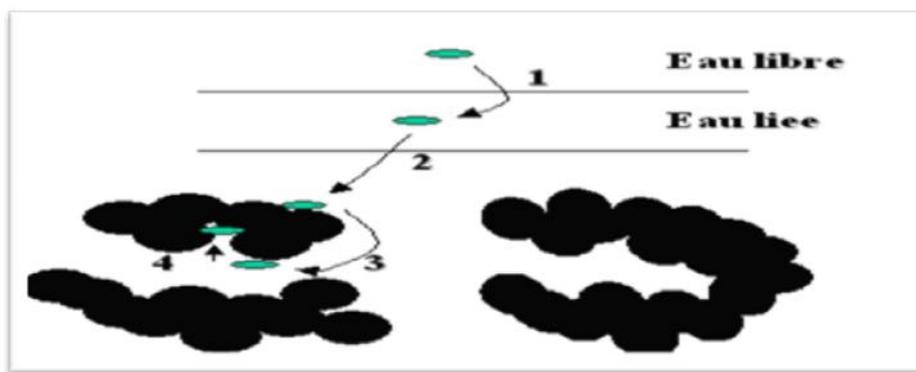


Figure II.1 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption [3]

II.5. Type d'adsorption [4]

Selon les types et la nature des interactions adsorbant-adsorbé ou les forces qui maintiennent les adsorbés sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

II.5.1. Physisorption [5]

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbé dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les *forces de Van der Waals* (figure II.2).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

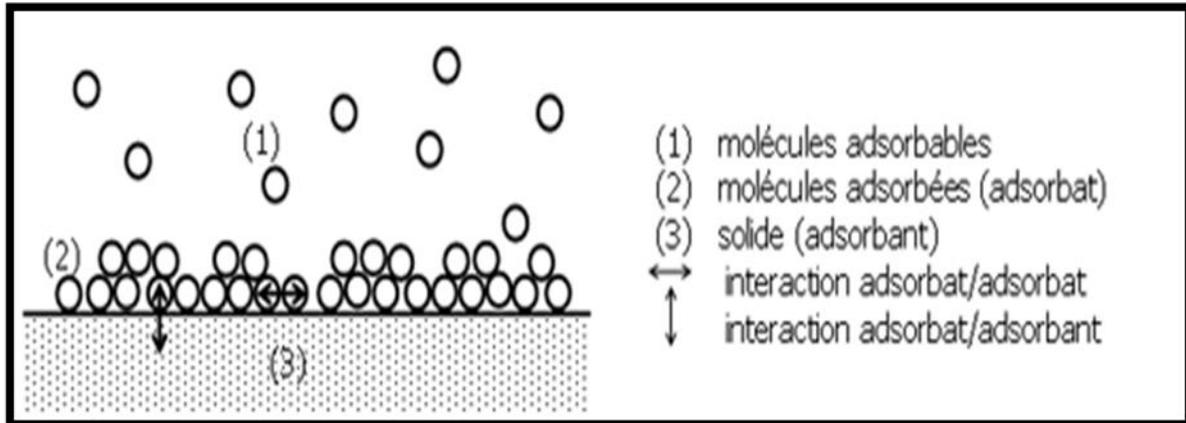


Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique [5]

II.5.2.Chimisorption [5]

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique;
- La non-réversibilité;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

II.5.3. Application [5]

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité;
- La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz;
- Le raffinage des produits pétroliers;
- La catalyse de contact;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air;

- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;
- La décoloration des liquides;
- La chromatographie gazeuse.

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté (figure II.3). La concentration du soluté adsorbé est donc liée à la concentration résiduelle du soluté. L'adsorption peut être effectuée avec charbon actif en poudre qui est mélangé, floculé et décanté avec l'eau résiduaire ou avec du charbon en grains de maille de 40 à 80 mm disposé dans des colonnes ou avec des lits fluidisés à contre courant. Il est souhaitable de réaliser la filtration de l'eau pour éliminer les matières en suspension finement divisées avant d'effectuer le passage sur lit de carbone. Il a été établi que les matières organiques qui se frayent un passage à travers les lits de charbon actif sont en rapport avec les matières en suspensions dans l'eau résiduaire non clarifiée (Langmuir, 1915). Sur le plan expérimental, l'étude de l'adsorption à partir d'une solution liquide est beaucoup plus simple que celle concernant les gaz. Il suffit de mettre ensemble une quantité connue d'un adsorbant (solide) et un volume d'une solution de concentration C , à une température fixe, jusqu'à ce que la concentration dans la solution surnageante soit sensiblement constante. Cette concentration peut être déterminée à l'aide de nombreuses méthodes d'analyse chimique ou physique : titrage volumétrique, spectrophotométrique, indice de réfraction, etc. Les données expérimentales sont en générale exprimées à l'aide d'une isotherme d'adsorption. L'isotherme représente la quantité de soluté adsorbé, à la température donnée calculée à partir de la variation de la concentration en fonction de la concentration à l'équilibre. Sur le plan phénoménal, l'adsorption à partir de solution est un problème complexe. En effet, il existe toujours une compétition en surface entre le solide et le solvant ou bien entre les constituants de la solution pour les sites d'adsorption du solide. Si l'on considère, à titre d'exemple, un système binaire en contact avec un solide, une adsorption nulle se traduit par une composition du mélange invariable. Ceci n'exclut pas qu'il y ait une adsorption en surface des deux constituants du mélange : les deux constituants s'adsorbent en proportion égales. Aussi, en réalité on ne détermine qu'une adsorption apparente. En revanche, lorsque la proportion d'un constituant à la surface est plus grande que celle en solution, alors ce constituant est adsorbé positivement, et par conséquent l'autre constituant

est adsorbé négativement. Le cas le plus intéressant est celui où le soluté s'adsorbe positivement, donc de manière préférentielle [6].

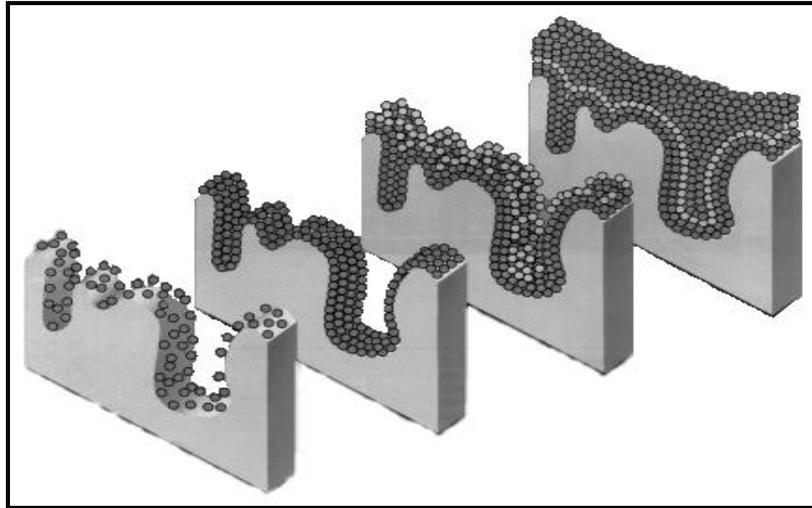


Figure II.3 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant [6]

II.6. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- 1)- diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).
- 2)- transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 3)- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [7].

II.7. Équilibre d'adsorption sur un solide [8, 9]

II.7.1. Cinétique d'adsorption

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

A/- Une adsorption spécifique sur les parois des pores.

B/- Des interactions plus ou moins fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés.

C/- La diffusion du polluant dans le volume poreux (figure II. 4).

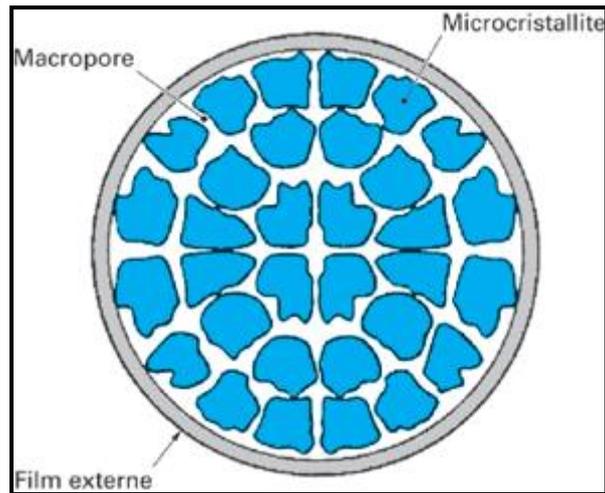


Figure II. 4: Structure du volume poreux d'un bon adsorbant [10].

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

- 1/- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- 2/- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbante (diffusion externe);
- 3/- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intraparticulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores);
- 4/- Fixation, complexation ou précipitation des solutés.

II.8. Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e .

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [11].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} = \frac{X}{m} \quad (\text{II-1})$$

Où : C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L)

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); $X = (C_0 - C_e) \cdot V$

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [11]

II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière.

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (II.5) présente cette classification [12].

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

a - Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la 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 à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [12].

b- Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), 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.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

c- Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [12].

d- 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 [12].

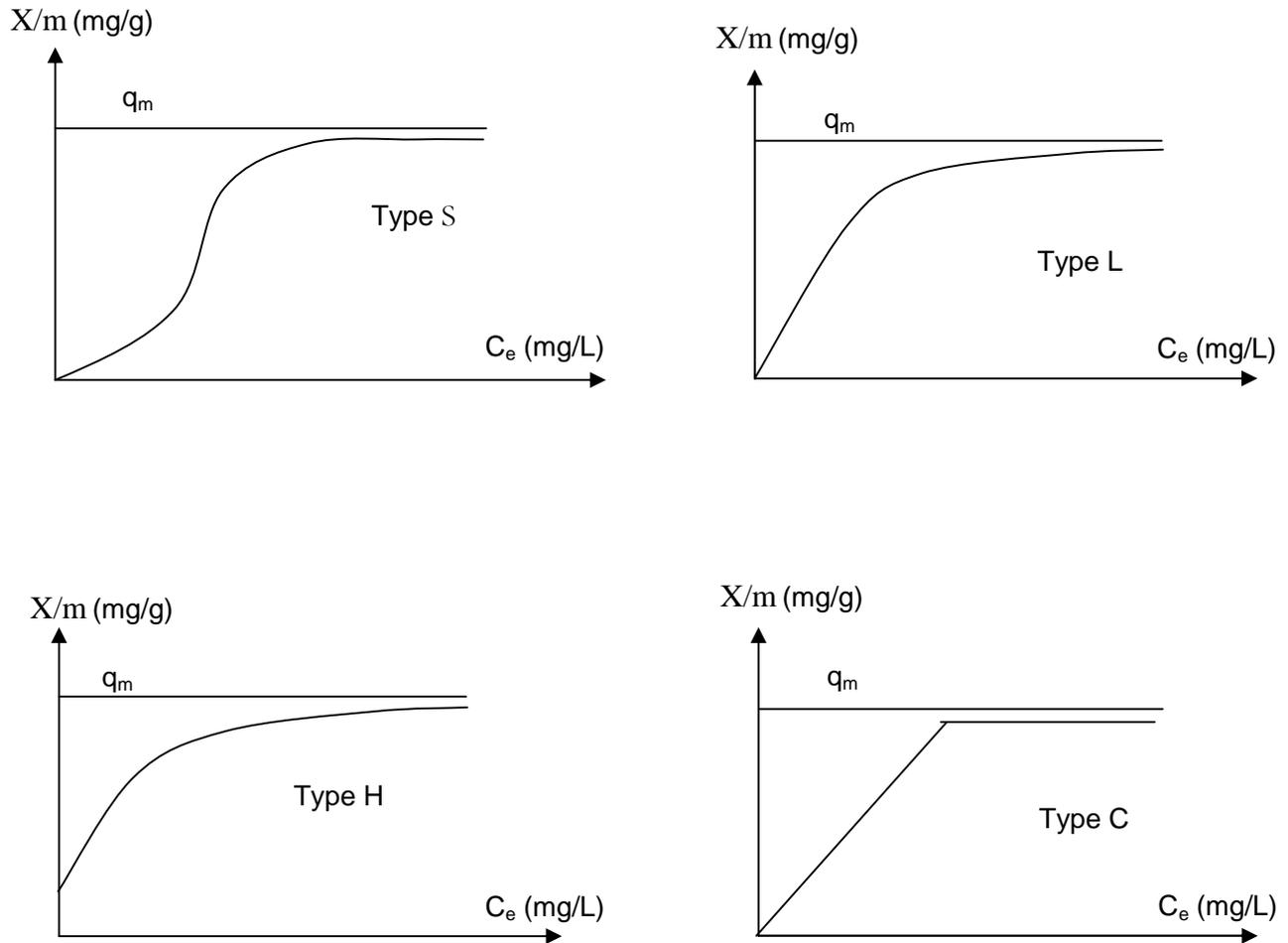


Figure II.5 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide [11].

II.8.2. Modèle d'isotherme d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

II.8.2.1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir [13] est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (\text{II-2})$$

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

q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

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

b : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption ($b = e^{-G/RT}$) (1/mg) [14]. R représente la constante des gaz parfaits et T la température d'adsorption.

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

- Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan [15] (forme I) :

$$\boxed{\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \cdot \frac{1}{C_e}} \quad (\text{II-3})$$

- Selon la représentation de Weber [16] (forme II) :

$$\boxed{\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e} \quad (\text{II-4})$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $1/q_e = f(1/C_e)$ (forme I) ou $C_e/q_e = f(C_e)$ (forme II), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer q_m et b .

La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence de sites définis d'adsorption;
- Une et une seule entité adsorbée par site;
- Une énergie d'adsorption constante;
- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai (figure. II.6).

La "favorabilité" de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel R_L de Hall [17] et qui se présente sous la forme suivante :

$$\boxed{R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0}} \quad (\text{II-5})$$

b : constante de Langmuir (1/mg)

C_0 : concentration initiale (mg/L)

Lorsque R_L est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, défavorable pour $R_L > 1$ et irréversible si $R_L = 0$.

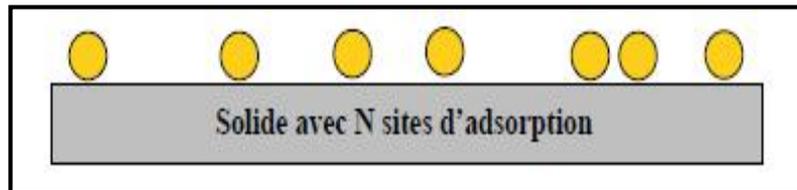


Figure. II.6 : Modèle d'adsorption en monocouche [18]

II.8.2.2. Théorie de BET

Pour généraliser la théorie de Langmuir; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (figure II.7) [18].

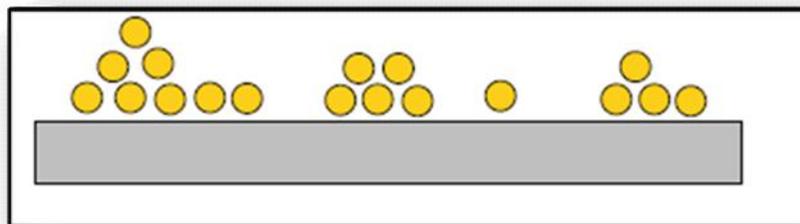


Figure II.7 : Modèle d'adsorption en multicouches [18]

II.8.2.3. Modèle de Freundlich

Freundlich [19] avait remarqué que souvent la tension superficielle en fonction de la concentration C_e pour un corps dissous est donnée par l'équation :

$$x = x_0 \cdot C_e^{1/n} \quad \text{avec } n > 1 \quad (\text{II-6})$$

$$\text{Soit } x = f(C_e) \quad (\text{II-7})$$

En dérivant cette équation, on obtient $d q_e / d C_e$, qu'on peut porter dans l'équation de Gibbs, et il vient :

$$\frac{d q_e}{d C_e} = K' \cdot (C_e / R.T)^{-n} \cdot C_e^{[(1/n)-1]} \quad (\text{II-8})$$

$$\text{D'où } q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} = \frac{X}{m} \quad (\text{II-9})$$

K_F et n : les constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé.

Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car q_e croît sans limite si C_e croît.

Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II-10})$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$.

D'après Halsey [20] :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^{1/n}} \quad (\text{II-11})$$

Pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à concentration initiale C_0 constante et des masses de charbon actif variables; ainsi $\ln q_m$ est la valeur extrapolée de $\ln q_e$ pour $C=C_0$.

II.9. Types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle.

II.9.1. Charbons actifs [21]

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m²/g.

Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus.

II.9.2. Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

II.9.2.1. L'argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes.

II.9.2.2. La zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO₄ et AlO₄, de formule globale (AlO₂M, nSiO₂) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m² /g mais, ils présentent une bonne sélectivité [22].

II.9.2.3. L'alumine activée

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène.

Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [23].

II.9.2.4. Le gel de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [24].

II.9.3. Adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité interchaînes à la structure.

Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ [25].

II.10. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants; la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

II.10.1. La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

II.10.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber;
- De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- De sa solubilité: moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- De sa concentration.

II.10.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

- La surface spécifique

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

- La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

- La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [26, 27].

II.11. Application de l'adsorption en phase liquide

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines: Celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agisse toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent:

- La décoloration des jus sucrés;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique)
- La dessiccation des produits organiques industriels [28].

II.12. Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répandus, on trouve les charbons actifs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P Wuithier, Raffinage et génie chimique, Édition Technip. Paris, 1972.
- [2] [http://fr.wikipedia.org/w/index.php title=Charbon_actif&oldid=75679853](http://fr.wikipedia.org/w/index.php%20title=Charbon_actif&oldid=75679853).
- [3] <http://www.lenntech.fr/adsorption.htm>
- [4] C.E. Chitour, Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger. (1992).
- [5] E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2^{ème} Edition DUNOD. Avril (2005) 364-366.
- [6] Khairo, Elimination d'As sur charbon actif, Mémoire Master de l'Université Annaba. (2010) 14-20.
- [7] I. Zkinaly, J. Dekany, Chem. Soc, Farady Trans. (1989) 1-85.
- [8] C. Faur-Brasquet, Z. Reddad, K. Kardirvelu, P. Le Cloirec, Modeling the adsorption of metal ions (Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺) onto ACC_S using surface complexation models, Applied Surface Science. 196(2002) 356-365.
- [9] J. P. Chen, M. Lin, Surface charge and metal ion adsorption on H-type activated carbon: Experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach, Carbon. 39 (2001) 1491-1504.
- [10] Technique de l'ingénieur. J1092. www.technique-ingenieur.fr
- [11] R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2^{ème} Edition revue et améliorée, Édition de l'École Polytechnique de Montréal. (1990).
- [12] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).
- [13] F. Edeline, L'épuration physico-chimique de l'eau. 4^{ème} Edition, CEBDOC Tec & Doc, Paris. (1998).

- [14] I. Langmuir, Modeling of adsorption, *Phys. Rev.* 6 (1915) 78-80.
- [15] D. Mohan, K.P. Singh, Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, *Water Research.* 36 (2002) 2304-2318.
- [16] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic chemistry*, Wiley- interscience, John Wiley et Sons, 2nd Edition. (1981).
- [17] J. Jr. Weber, Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Weley interscience, N Y. Chap. 5 (1972) 199-259.
- [18] Braz, J. *Chem. Eng.* vol.26 no.2 São Paulo Apr.2009.
- [19] Barka, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Mémoire de fin d'étude, Uuniversité Mentouri à Constantine. (2004).
- [20] H. Freundlich, An adsorption in solution. *Z. Physik. Chem.* 57 (1906) 385-471.
- [21] G.D. Halsey, The role of surface heterogeneity, *Advances Catalysis.* 4 (1952) 259-269.
- [22] Fiani, Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur, INPG-EMSE. Saint-Etienne. France. (2000).
- [23] Barrer, *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*, Academic Press. 1978.
- [24] *Industrial alumina chemicals*, ACS Monograph. 184 (1986).
- [25] C. Moreno-castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, (2004) 42, 83, 94. Available online at www.sciencedirect.com
- [26] L. Robert, F. Dardel, Adsorption J 2730, *Traité Génie des procédés.* (1988).
- [27] Degremonts, *Memoto-Technique de l'eau*, Lavoisier et Documentation. (1989).

[28] C. E. Chittour, Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, (2008) 415-17.

III.1. Introduction

Les premières utilisations de charbon actif ont été décrites bien avant 1550 ans avant J.C. sur un papyrus égyptien et bien plus tard vers 400 ans avant J.C. par Hippocrate, principalement pour un usage médicinal.

Au XVIII^{ème} siècle, les « charbons actifs » issus de sang, de bois et d'os étaient employés pour la purification des liquides par filtration ou sédimentation. Ces matériaux carbonés étaient les précurseurs d'adsorbants et étaient exclusivement sous forme de poudre. Au début du XIX^{ème} siècle, les propriétés décolorantes de la poudre d'os calciné sont utilisées dans l'industrie sucrière.

Au début du XX^{ème} siècle, les premiers procédés ont été développés pour produire à l'échelle industrielle du charbon actif répondant aux exigences des applications visées. Ainsi, les méthodes de fabrication s'améliorent et certains procédés sont mis au point pour augmenter les performances de ces matériaux : activation par vapeur d'eau (Ostrejko, 1990 et 1991) et activation chimique (Bayer, 1915) [1].

Durant la première guerre mondiale, l'activation par vapeur d'eau de charbon issu de noix de coco a été appliquée aux Etats-Unis pour fabriquer des filtres de masques à gaz.

Une compagnie américaine réussit par la suite à produire du charbon actif en grain à hautes performances mécaniques. C'est le départ d'une utilisation industrielle en continu.

De nombreux progrès ont été obtenus sur l'optimisation de ces matériaux carbonés, aussi bien au niveau de leur fabrication (origine, contrôle de la taille des pores, mise en forme) que de leur régénération.

III.2. Origine de charbon

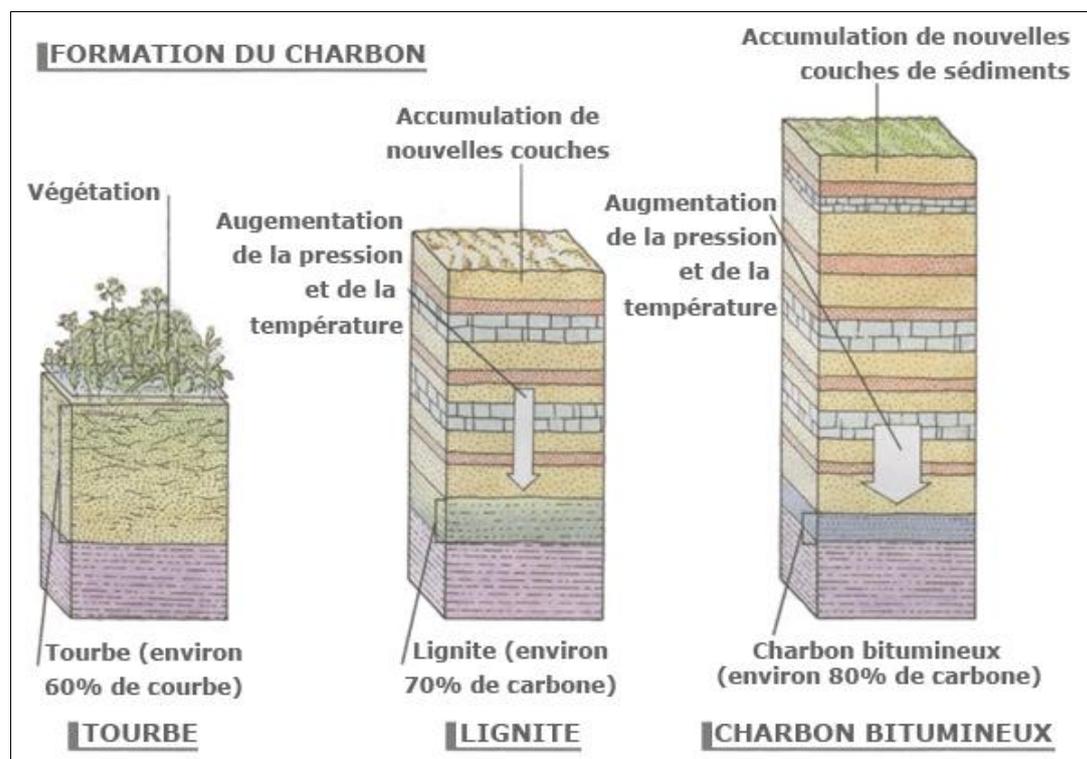


Figure III.1 : formation du charbon [2]

Au cours de plusieurs millions d'années, l'accumulation et la sédimentation de débris végétaux dans un environnement de type tourbière provoque une modification graduelle des conditions de température, de pression et d'oxydo-réduction dans la couche de charbon qui conduit, par carbonisation, à la formation de composés de plus en plus riches en carbone : la tourbe (50 à 55 %), le lignite (55 à 75 %), la houille (75 à 90 %) et l'antracite (> 90 %) (figure III.1).

La formation des plus importants gisements de charbon commença au carbonifère, environ de -360 à -295 Ma.

Dans son appellation courante, le terme désigne généralement la **houille**. Autrefois, il était appelé **charbon de terre** en opposition au charbon de bois.

III.3. Définition

Le **charbon actif** (ou activated carbon) ou encore **charbon activé** est une poudre noire, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse (figure III.2).

C'est, en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant.



Figure III.2 : Charbon actif

Le charbon actif est disponible sous deux formes différentes: en **poudre** ou en **granulé**.

➤ *Charbon actif en poudre (CAP):*

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents floculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'une inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.

Le tableau suivant résume quelques avantages et inconvénients du charbon en poudre.

Tableau III.1: Avantages et inconvénients du charbon en poudre [3]

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé	le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.	Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	la détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg.L^{-1}

➤ ***Charbon actif en granulé (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. L'élimination de la matière organique sous forme de carbone organique dissous biodégradable fait appel aux phénomènes d'adsorption et de biodégradation. Cette bioélimination est rendue possible par la présence d'une biomasse colonisatrice de la surface du charbon, cette colonisation du filtre demande 1 à 2 mois.

La nitrification de l'ammonium, la réduction des oxydants chlorés résiduelle et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, sont les autres potentialités du charbon actifs en grains.

Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Il faut tenir compte des paramètres suivants lors du choix du charbon actif.

III.4. Propriétés

La surface développée par le charbon actif est énorme : un gramme de charbon actif a une surface spécifique comprise entre 400 et 2 500 m². Il est hydrophobe.

L'adsorption des gaz nécessite des pores de 1 à 2 nm, alors que des pores de 2 à 10 nm suffisent pour l'adsorption des liquides.

Cette poudre de charbon actif (comme tout charbon de bois) est très salissante.

Un charbon actif est un matériau poreux, c'est-à-dire qu'il possède des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique.

Un pore est par définition une cavité plus profonde que large qui existe dans un grain de matière. L'étendue de l'interface existant entre un solide poreux et une phase fluide doit tenir compte de l'aire latérale de tous les pores appelée surface interne par opposition à la surface externe qui est l'enveloppe des particules. La somme de la surface externe et de la surface interne est la surface totale.

Plusieurs paramètres permettent de caractériser un charbon actif.

III.4.1. Le volume poreux et la taille des pores [4]

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert débouche à la surface du grain et est donc accessible au fluide.

Ce volume poreux est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Il est habituellement exprimé en centimètres cube par gramme d'adsorbant.

Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes (voir figures III.3, III.4 et III.5) :

- (a) les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores.
- (b) les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mésopores.
- (c) les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

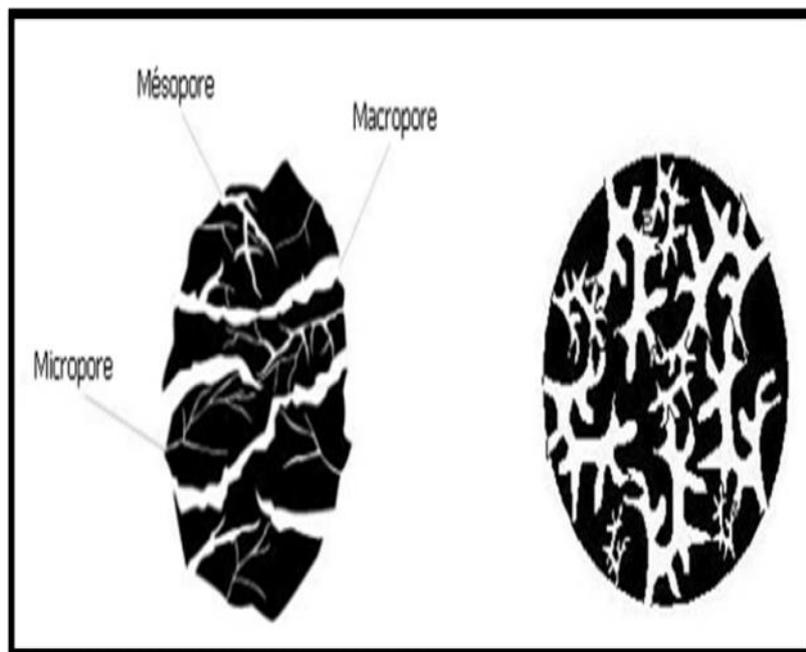


Figure III.3 : Représentations schématisées d'un grain poreux [4]

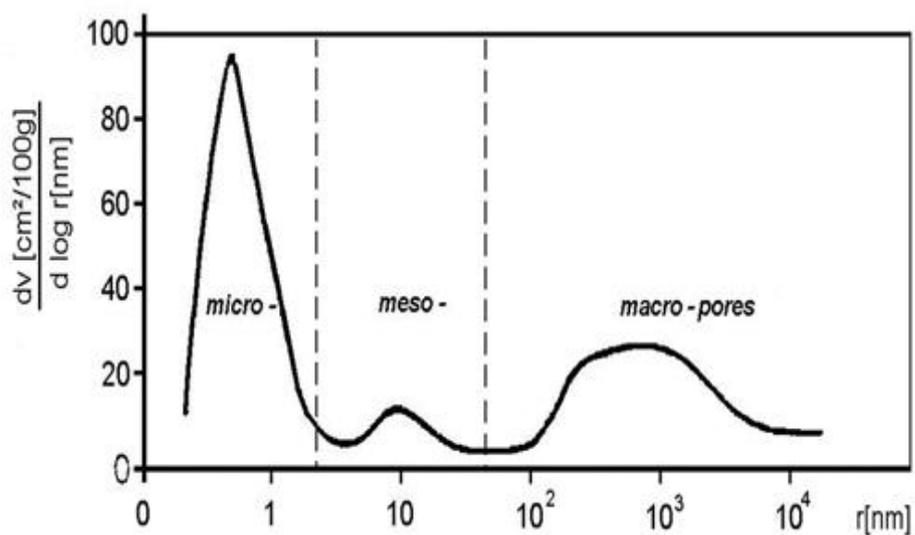


Figure III.4 : Répartition de la taille des pores [4]

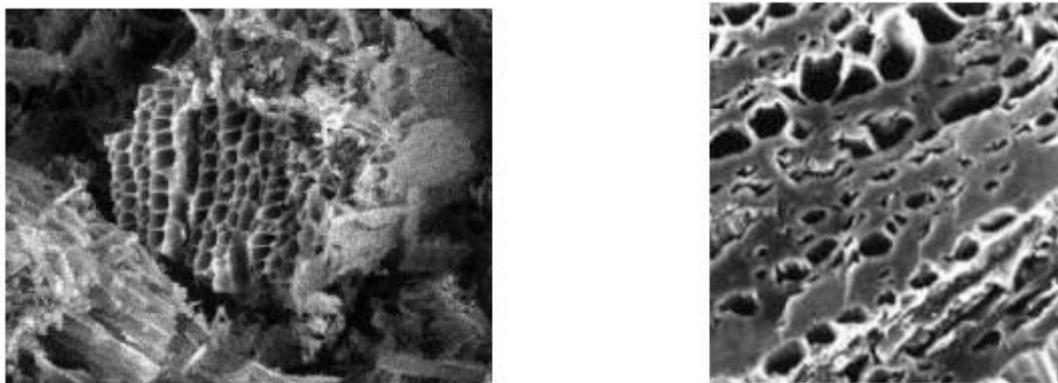


Figure III.5: Clichés de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif [5].

Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif, les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. La présence de macropores crée une résistance au transfert de matière, généralement facteur limitant dans le cas des adsorbants en grain.

Le volume poreux et la taille des pores sont déterminés par manométrie d'adsorption-désorption, d'azote à 77 K (-196°C) et par porosimétrie au mercure. Il est important de connaître la distribution de taille des pores, c'est-à-dire leur répartition en fonction de leur largeur, pour établir les applications possibles du matériau (figure III.6)

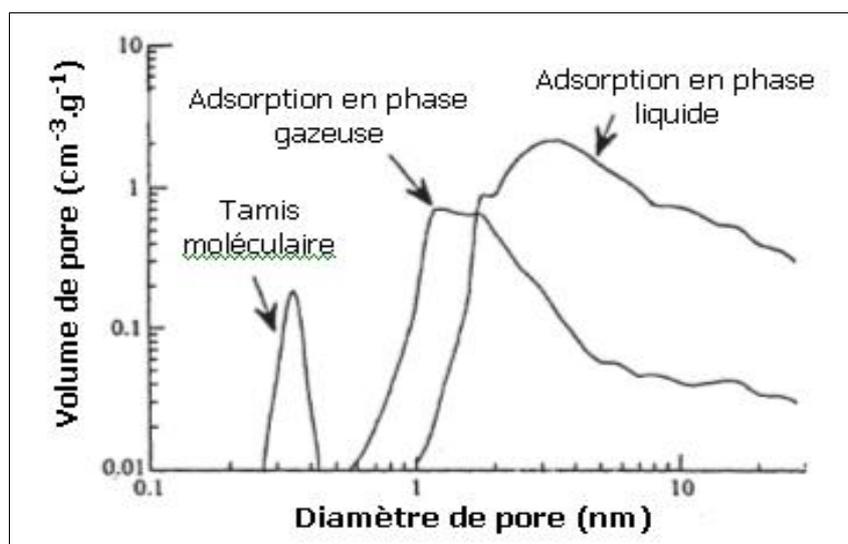


Figure III.6: Distribution de taille des pores de charbon actif en fonction des applications visées [6]

III.4.2. Le degré d'activation [7]

Le degré d'activation (ou taux d'activation) est un facteur important. Il est souvent appelé « burn-off » et caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale.

Le degré d'activation ou le burn-off augmente avec la durée de l'activation. Il est exprimé selon l'équation suivante:

$$\text{Brun-off (\%)} = ((\text{masse initiale}) - (\text{masse finale})) \times 100 / (\text{masse initiale}) \quad (\text{III.1})$$

III.4.3. La surface spécifique

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

Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, dite méthode BET, à partir des mesures effectuées par manométrie d'adsorption-désorption d'azote ou de dioxyde de carbone [8].

III.4.4. La surface externe

Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (figures III.7 et III.8). La première est la surface microporeuse S_{mi} représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme et est reliée au volume W_o et à la largeur L par une simple relation géométrique (équation III.2) : [9]

$$S_{mi} (\text{m}^2 / \text{g}) = \frac{2 \cdot 10^3 W_o (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})}{L (\text{nm})} \quad (\text{III.2})$$

La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe S_e qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m^2/g environ.

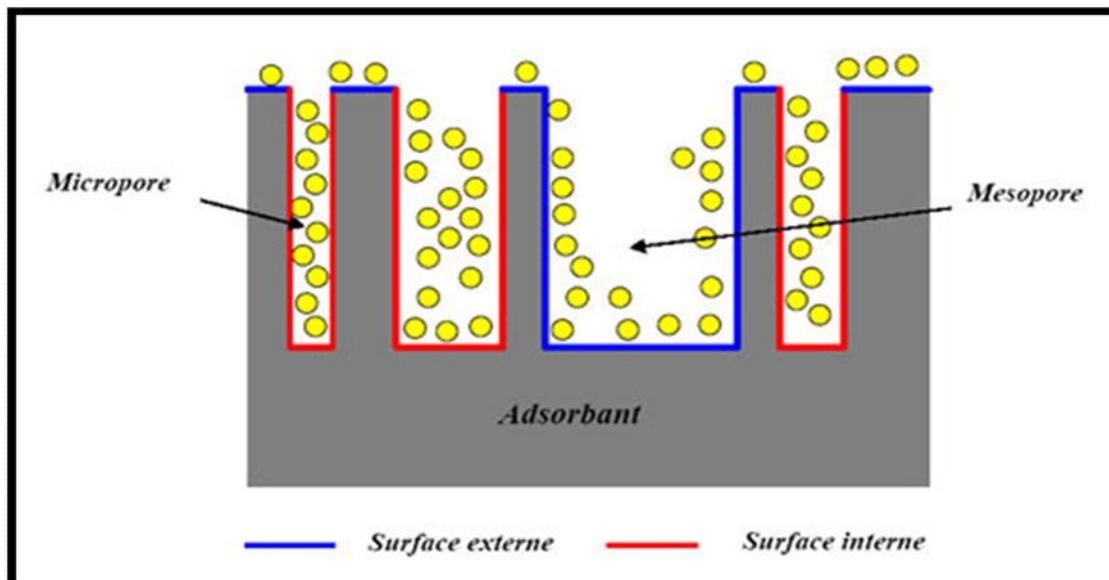


Figure III.7: Représentation schématique de la surface externe et interne d'un matériau poreux [9].

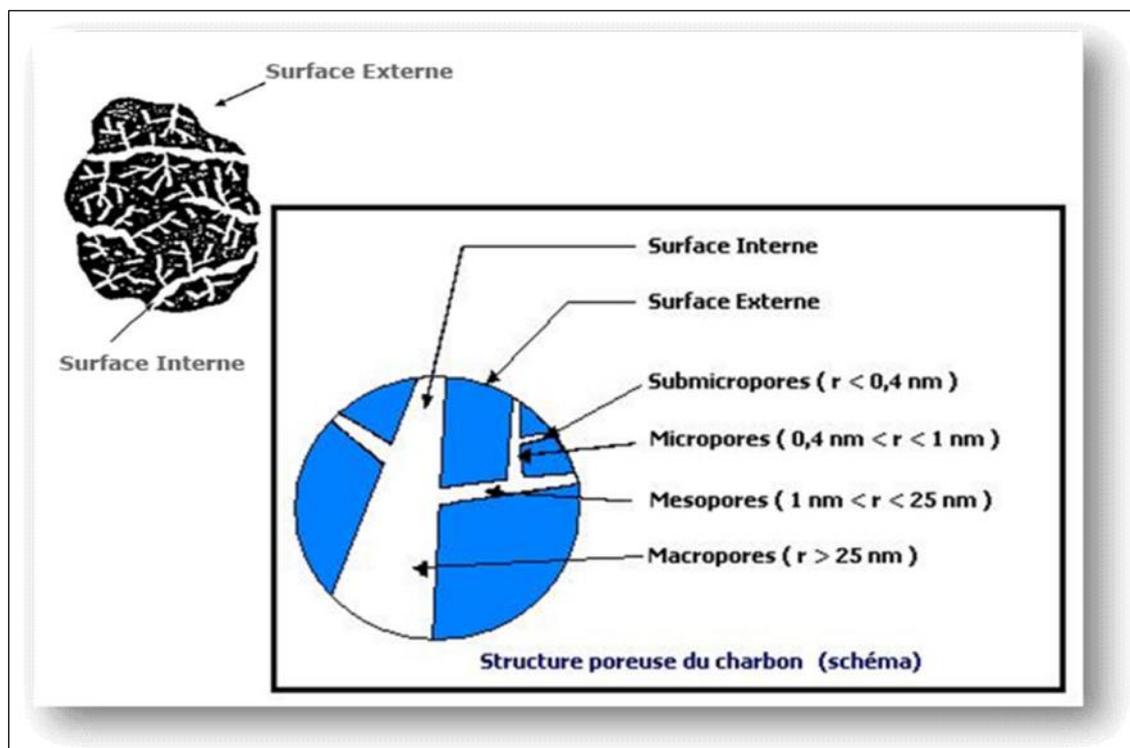


Figure III.8: Représentation de la surface externe et interne d'un matériau poreux [5].

III.4.5. Les caractéristiques physiques

Les caractéristiques physiques du grain de charbon actif permettent de déterminer les conditions d'utilisation du charbon actif [10].

III.4.6. La granulométrie

Conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide) et la perte de charge à travers le lit.

III.4.7. La dureté

La dureté du matériau exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie puisqu'il permet d'évaluer la formation de fines poussières nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les vannes et tuyaux...). Il dépend de la matière première et du niveau d'activation.

III.4.8. La masse volumique

Est aussi un paramètre à prendre en compte lors du remplissage des installations et de la manipulation.

III.4.9. Le taux de cendre

Est aussi à déterminer. Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendre est bas, meilleur est le charbon actif. Ce taux augmente généralement avec l'étape de régénération.

III.4.10. Les fonctions de surface

Les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes et semblent même prévaloir sur les caractéristiques de sa porosité dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. La chimie de surface du

charbon résulte de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore. Ces hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels (fonctions pendantes), tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des cristallites de charbon. Leur teneur dépend de l'origine du charbon et de sa méthode d'activation, et détermine l'acidité ou la basicité du matériau : leur présence a un effet non négligeable sur l'adsorption de molécules polaires. En outre, ces radicaux peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau et gêner physiquement l'adsorption de molécules non polaires.

La méthode de dosage de Boehm, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie photo électronique XPS sont utilisées afin de connaître les fonctions de surface [11].

III.4.11. Les caractéristiques chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles. Lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption [12].

Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

- **Les charbons de type L** qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile
- **Les charbons de type H** au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe.

III.5. Qualité et performances [13]

Outre la surface spécifique, la taille des pores, la densité et le taux de cendre présentés dans les propriétés des charbons actifs, plusieurs caractéristiques sont primordiales pour la définition de la qualité d'un charbon actif et ses performances

◀ Le taux d'humidité

Rend compte de l'eau physiquement liée au charbon actif. Une valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 à 5 % en masse.

◀ **L'indice d'iode**

(En mg.g^{-1}) permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif grâce à une solution d'iode. Cette valeur est à corrélérer avec la surface spécifique BET. Elle traduit l'affinité d'adsorption du matériau pour de petites molécules.

◀ **L'indice de bleu de méthylène**

(En mg.g^{-1}) peut aussi être mesuré pour chiffrer les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules.

◀ **L'indice de phénol**

Permet d'établir si l'adsorbant est approprié aux molécules aromatiques, causant des odeurs et du goût.

◀ **L'indice de CTC ou CCl_4**

Représente la quantité de tétrachlorure de carbone gazeux que peut adsorber le matériau. Il est généralement exprimé en pourcentage massique.

III.6. Utilisations [14]

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines :

III.6.1. Filtration

- systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris antiatomiques .
- décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20 % du marché mondial.
- masques à gaz .
- filtres à cigarettes.
- filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine).

- filtration de polluants organiques (en particulier les traitements médicamenteux).
- système de filtration pour aquarium.

III.6.2. Chimie

- déchloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (bière, boissons gazeuses, etc.). Le chlore des oxydants chlorés (chlore : Cl_2 ; acide hypochloreux : HClO ; hypochlorite : ClO^-) est réduit en chlorures (Cl^-) par une action catalytique .
- traitement des effluents liquides.
- détachage des vins blancs, comme le Champagne produit à partir de pinot noir (raisin noir à jus blanc), les pigments de la peau du raisin, qui peuvent colorer le jus, sont absorbés par un charbon activé chimiquement et exempt de fer afin d'éviter la casse ferrique du vin .
- décoloration du sucre .
- décaféination du café : avec de l'eau.
- stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- support pour métaux catalytiques ultra divisés (par exemple : platine ou nickel sur charbon actif).
- l'élimination des hydrocarbures dans l'eau.

III.6.3. Industrie

- extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare).

III.6.4. Autres utilisations

- Le charbon actif a été employé dans le traitement à grande échelle des eaux usées, dont l'influence de l'industrie synthétique de colorant est un bon

exemple. La fabrication synthétique de colorant implique des réactions des produits chimiques aromatiques, et les réactifs et les produits sont parfois toxiques. En plus d'un goût et d'une odeur désagréable donnée à l'eau, cette perte est également très coloré, complexe, et très difficile à dégrader. Heureusement, plusieurs composés aromatiques réfractaires sont non polaires, la propriété qui permet l'adsorption sur le charbon actif. Dans les années 1970, trois larges fabrications du charbon actif utilisés par New Jersey pour enlever des composés aromatiques et même des oligo-métaux tels que le plomb et le cadmium toxiques des eaux usées.

- Le charbon actif a également trouvé l'application large dans la boisson pharmaceutique et alcoolisée, et les industries de galvanoplastie; dans le déplacement des pesticides et gaspillage de fabrication de pesticide; pour le traitement de l'eau usagée du pétrole et le facteur textile; et pour la remédiation des eaux souterraines polluées. Bien que le charbon actif soit manufacturé pour des usages spécifiques, il est difficile de le caractériser quantitativement. En conséquence, les épreuves de laboratoire et les expériences d'installation pilote sur un type de rebut spécifique précèdent normalement l'installation des équipements de charbon actif

III.6.5. Alimentation

Le nombre d'applications du charbon actif dans le secteur alimentaire est infini.

Les bons aliments doivent avoir un aspect, une odeur et un goût agréable. C'est fondamental pour la qualité des aliments comme pour leur commercialisation. C'est pourquoi le charbon actif est l'agent par excellence d'élimination des produits contaminants organiques indésirables pour toute une gamme de matières premières ou intermédiaires et de produits finis du secteur alimentaire.

Nous présentons une sélection des principales applications pour la purification des produits alimentaires.

➤ Raffinage de la canne à sucre

Les qualités CAP et CAG sont adaptées à la décoloration des sirops de canne à sucre avant la cristallisation des sucres granulés blancs raffinés. Ils absorbent les

pigments des plants de canne à sucre et les couleurs apparues en cours de traitement (par ex. mélanoidines et caramels).

➤ **Produits alimentaires biochimiques**

Des qualités spéciales de CAP et CAG adsorbent notamment les autres colorants des mélasses des acides citrique et lactique ainsi que d'autres produits alimentaires biochimiques. Le CAP peut également servir à favoriser la conversion biochimique lors du processus de fermentation. Pour la purification finale des lactates et des gluconates, des produits charbon actif de haute pureté sont appliqués pour respecter des impératifs de pureté extrêmement stricts.

➤ **Lactose**

Des qualités de CAP spécifiques sont utilisées dans le cadre de processus par lot typiques pour la purification du lactose comestible afin d'obtenir un lactose de qualité pharmaceutique aux cristaux blancs purs. Le lactose comestible ou sucre laitier est généralement produit à partir d'un petit lait contenant environ 6,5 % de matière sèche.

Il est clarifié et concentré à 55-65 % de solides totaux.

Après refroidissement, la plupart se cristallisent sous forme de monohydrate de lactose. Le charbon actif sert en l'occurrence à éliminer du lactose comestible la riboflavine (vitamine B2 de couleur jaune), les protéines résiduelles et leurs produits de dégradation.

➤ **Aromatisants**

Les protéines végétales hydrolysées (PVH) et le glutamate de sodium sont des aromatisants très communs, notamment pour la cuisine.

Les PVH sont habituellement décolorées avec charbon actif en poudres spécifiques. Pour la purification du glutamate de sodium, le CAP comme le CAG sont utilisés, selon les conditions de traitement, soit pour purifier la solution de glutamate/acide glutamique, soit pour décolorer la liqueur mère recyclée.

➤ **Huiles végétales et huiles de poissons**

Afin d'éliminer les polluants organiques persistants (POP) comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les dioxines et les diphényles polychlorés, il a été démontré que des qualités de CAP spécifiques pouvaient rendre

les huiles végétales et de poissons conformes aux normes de pureté réglementaires. Les qualités de CAP sont souvent exploitées conjointement avec des terres décolorantes dans le cadre des processus de raffinage des huiles végétales. Elles servent également à la détoxification sélective des huiles de poissons crus pour la production d'aliments pour poissons.

➤ **Décaféination du café ou du thé**

La caféine extraite des grains de café ou du thé (soit par un processus d'extraction dans l'eau soit avec du CO₂ supercritique) peut être éliminée de manière sélective avec des produits CAG adaptés. Ils sont réactivés thermiquement sur un site de réactivation et recyclés dans le même processus. La caféine adsorbée peut être récupérée et purifiée par des tiers pour un usage ultérieur dans des boissons sans alcool et pour l'industrie pharmaceutique

III.7. Fabrication de charbon actif

La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent tout au long des processus de fabrication. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière laissant des interstices entre eux. Ainsi, le matériau ne possède qu'une porosité rudimentaire dite primaire (pores trop petits ou en nombre restreint) et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement complémentaire. En conséquence, le pouvoir adsorbant du charbon est créé ou augmenté en éliminant par un procédé d'activation les goudrons et autres matières carbonées désorganisées issues de la décomposition du composé organique qui obstruent les pores. La structure interne du composé activé est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » polyaromatiques appelés Unités Structurales de Base (USB). Comme l'ordre dans lequel les feuillets sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite, on parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone. L'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau [2].

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes (figure III.9). La matière première une fois lavée et séchée elle est envoyée vers section broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie; fraction en poudre et fraction en granulés; ensuite elle subit un traitement de

calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif:

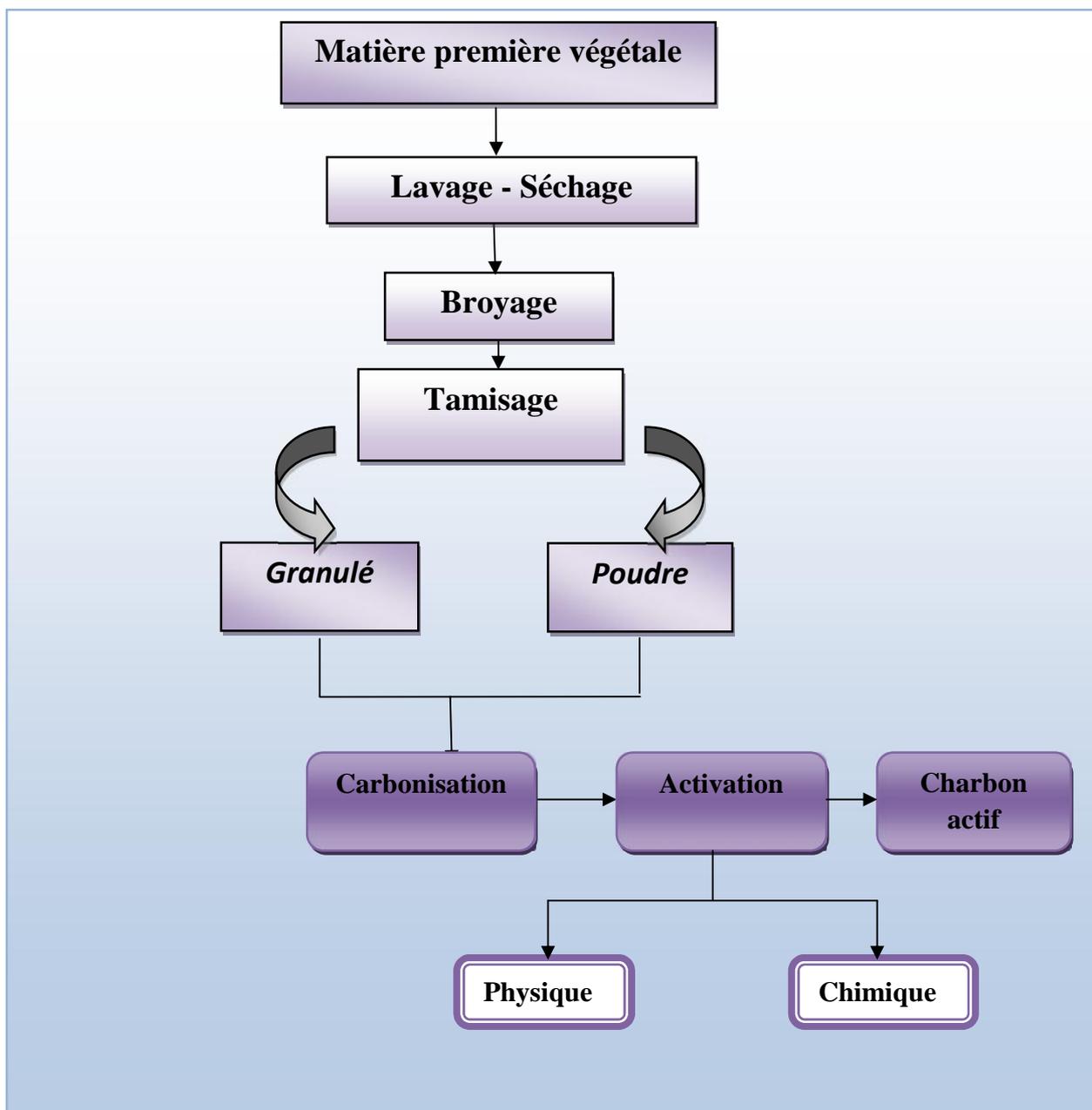


Figure III.9: Les étapes de fabrication du charbon actif

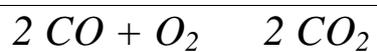
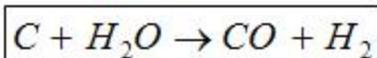
* *Etape de calcination* ou carbonisation (ou pyrolyse), cette étape est nécessaire pour transformer la matière première en charbon carbonisé qui est la première étape pour faire du charbon actif.

Le charbon issu de matières premières carbonées est très caractéristique : c'est une matière qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par de

la matière organique. Pour être transformée en charbon activé, cette matière carbonée doit être débarrassée de tous ces produits organiques. Pour cela, on chauffe à haute température (300°C) dans un four rotatif ou vertical [15].

* **Etape d'activation** consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et ce selon deux procédés distincts :

- ✚ **l'activation physique**: le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8 heures. L'activation physique consiste en une oxydation du carbonisât obtenu à haute température (750-1000°C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption, le carbone est consommé par les réactions : [15]



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

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

Le diamètre des pores dépend également des pores existant dans la matière première utilisée. Les coques de noix de coco et les bois très denses donnent des micro-pores (< 2 nm), les bois moyens à blanc donnent des mésopores (entre 2 et 50 nm) ou des macropores (> 50 nm) [15].

III.8. Les précurseurs utilisés pour la fabrication de charbon actif

La fabrication des charbons actifs provenant des différents matériaux de déchet végétal a pu atteindre le stage pratique où il a été accordé un grand intérêt à son application dans différents domaines de traitement des eaux et d'épuration des effluents industriels. Plusieurs chercheurs ont étudiés la fabrication de cet adsorbant à partir d'une variété de matériaux végétaux. L'inventaire que nous avons fait dans ce sens nous a permis de mieux connaître les sources de fabrication de charbon actif et leurs modes d'exploitation. Nous citons dans cette liste quelques origines avec quelques références bibliographiques.

- ❖ pulpe de pomme [16].
- ❖ noyaux des dattes [17-22, 25, 26, 27,28].
- ❖ noyaux d'olives [29-31].
- ❖ les noyaux d'abricot [32, 33].

- ❖ les noyaux de pêche [34].
- ❖ biomasse des plantes (*euphorbia rigida*) [35].
- ❖ les écales de châtaigne [36].
- ❖ les grains de raisins [36].
- ❖ le café [37].
- ❖ le cône de pin [38].
- ❖ le nerprun de la mer [39].
- ❖ les écales de pécan [40].
- ❖ les écales de noix [41].
- ❖ les écales de riz [42].
- ❖ les grains de maïs [43].
- ❖ les noyaux de cerisier [44].
- ❖ les résidus de thé [45].

III.9. Exemple de préparation de charbon actif à partir d'un matériau organique: noyaux de dattes

III.9.1. Origine de noyaux de dattes [40]

Le genre *Phoenix dactylifera* L. fait parti de la classe des Monocotyledones, d'une famille de plantes tropicales (Palmoe ou *Arecaceae*) est représentée par 200 genres et 2700 espèces réparties en six sous familles; la sous famille des *Coryphoideae* elle-même subdivisée en trois tribus (Ridakare et al, 1990).

Le palmier dattier est une plante dioïque. Il comporte des pieds males (*dokkar*) et des pieds femelles (*nakhla*) (Bakkaye, 2006). Il se multiplie aussi bien par semis de graines (noyau) que par plantation de rejets (*djebbar Itmoutit*) (Munier, 1973; Ben abdellah, 1990; Belguedj, 2002; Zaid, 2002).

L'Algérie produit annuellement 450.000 tonnes de dattes qui peuvent présenter

au minimum 10 % (45000 tonnes) de noyaux par an. Cette fraction est raisonnable pour des installations de leurs transformation comme matière première dans la production de charbon actif, la méthode de traitement est économique, peu coûteuse et le charbon actif issu est recommande comme adsorbant efficace pour éliminer les chromes des effluents ayant une valeur industrielles (Banat et al, 2003; EI Nembr et al, 2007).

La propriété principale des charbons actifs semble liée à la présence de micropores responsables de leur pouvoir adsorbant tandis que les macropores et les mésopores s'apparentent à des conducteurs de fluides vers la surface interne (Addoun et al, 2000).

Les précurseurs du charbon peuvent être d'origine botanique (les noyaux de fruits entre autres), minérale (charbon par exemple) ou issus de matériaux polymères (caoutchouc notamment) (Banat et al. (2003). Selon Garcia (2002) environ 50% de charbon actif utilise dans la pratique industrielle sont d'origine botanique (Banat et al, 2003).

Les déchets agricoles lignocellulosiques (substances organiques et inorganiques) contiennent des valeurs élevées en carbone (Banat et al, 2003) sont considérés comme une bonne source de production du charbon actif (Haimour et Emeish, 2006). D'après Addoun et al. (2000), les résultats obtenus, montrent que la carbonisation de noyaux de dattes; peuvent conduire à l'obtention de charbon actif, qui pourrait avoir des applications diverses : purification des gaz, élimination des métaux toxiques, traitement des eaux polluées et dans la pharmacologie (Alhamed., 2009 ; Bouchelta et al, 2008).

III.9.2. Fabrication de charbon actif [40]

Le charbon actif produit par les noyaux de dattes a une capacité d'adsorption élevée qui permet d'éliminer les métaux toxiques de différentes solutions, due à sa caractéristique physico-chimique, EI Nemer et al. (2007). Leur processus a été employé pour évaluer la capacité maximum d'adsorption.

III.9.2.1. Composition chimique

Le poids moyen d'un noyau de dattes oscille autour d'un gramme. Il représente 7 à 30% du poids de la dattes. Il est constitué d'un albumen corné, de consistance dure et protégé par une enveloppe cellulosique.

Le tableau III.2 représente la composition chimique de noyaux de dattes tandis que le tableau III.3 regroupe quelques caractéristiques d'un charbon actif issu de ces noyaux et d'un charbon actif commercial.

Tableau III.2 : Composition chimique de noyaux de dattes [42].

Composé	%
Humidité	5–10
Protéines	5–7
Huiles	7–10
Cendres	1–2
Fibre Brute	10–20
Glucides	55–65

Tableau III.3 : Caractéristiques physiques des charbons actifs [46].

Charbon Actif	La densité apparente (g/cm ³)	La taille effective TE (mm)	Le coefficient d'uniformité CU	La surface spécifique (BET) (m ² /g)
Issu de Noyaux de dattes	0,769	0,097	2,95	197,41
Commercial	0,540	0,0098	3,74	674

III.9.2.2. Mode de préparation :

Après séparation des noyaux de dattes de la pulpe, ils sont lavés, puis mis à l'étuve à 130 °C pendant 24 heures puis broyés jusqu'à l'obtention des particules dont le diamètre est compris entre 0,5 et 1mm. Le broyat retenu et conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement [46].

III.9.2.3. Imprégnation :

Les échantillons sont traités chimiquement avec l'acide phosphorique. 100 g de broyat a été mixé avec 300 ml de solution de H_3PO_4 (85%) sous agitation [46]:

*durée d'imprégnation : 24 heures.

*taux d'imprégnation : 0,20 à 1,40 %.

III.9.2.4. Activation :

Le four est préchauffé à la température désirée pendant au moins 3 heures avant le début de l'essai pour obtenir une température en régime permanent. Le débit d'azote nécessaire qui correspondrait à la fluidisation minimale est de 45 L/min, la température d'activation est de 200 à 800 °C pendant 60 minutes. Le rendement d'activation (yield) peut être défini comme le rapport de masse de charbon actif produit après activation à la masse de la matière première utilisée avant activation.

Il a été remarqué que; comme il est indiqué sur la figure (III.10); le rendement diminue de 20% à 9% quand le temps d'activation passe de 15 à 120 minutes.

Une forte baisse se produit dans les 30 premières minutes ceci est dû à l'évolution rapide de composés volatils pour former des composés stables.

Le rendement obtenu lors d'une activation avec H_3PO_4 est inférieur à celui obtenu lorsque $ZnCl_2$ est utilisé. Après un temps de contact de 60 minutes on atteint un régime permanent et le rendement devient presque constant [46].

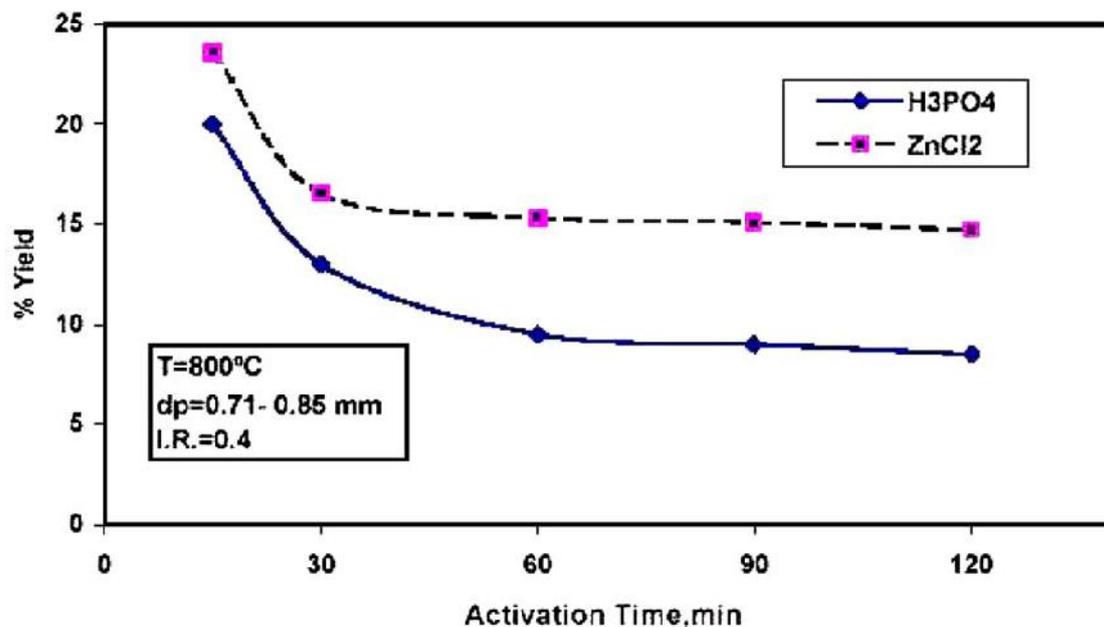


Figure III.10 : Effet du temps d'activation sur le rendement d'activation.
I.R. : taux d'imprégnation; Dp : diamètre de particule; T : température; Yield rendement [46].

Quant à l'effet de la taille des particules sur le rendement d'activation. Il a été remarqué que, plus la taille des particules augmente plus il y aura des baisses dans le rendement (figure III.11).

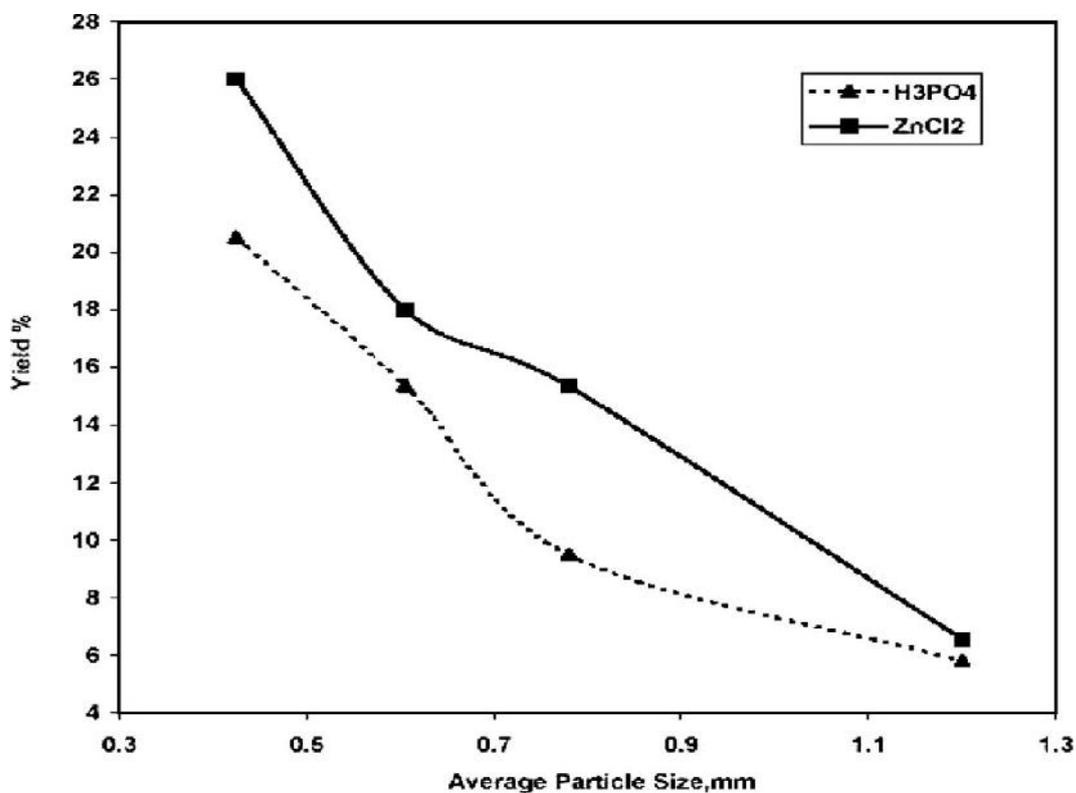


Figure III.11 : Effet de la taille des particules sur le rendement d'activation [46].
Average particle size : la taille moyenne des particules.

III.10. Conclusion

La principale application du charbon actif est la purification. C'est la vaste structure poreuse de la matrice charbonneuse qui assure l'adsorption; par le charbon actif; des produits contaminants indésirables des liquides et des flux gazeux, de manière économique.

En revanche la surface spécifique et la structure poreuse de charbon actif dépendent beaucoup des matières de départ et du mode de traitement. Les noyaux de dattes sont considérés comme un bon précurseur utilisé dans le domaine de fabrication du charbon actif.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] [www. fr. wikipedia.org/wiki/Charbon actif](http://www.fr.wikipedia.org/wiki/Charbon_actif)
- [2] www.planete-energies.com/...charbon/la-formation-du-charbon-55.html.
- [3] <http://www.lenntech.fr/francais/charbonactif-grain-poudre.htm>.
- [4] Cours de Tamar Kohm, water et waste water Treatment, Adsorption, solide. 16-23
- [5] www.cder.dz/download/ICRES07_28.pdf
- [6] <http://www.le-carbone.com/article.php3-article=13>
- [7] T. wigmans, carbon 27, 1(1989)13-22
- [8] ww.grese.ch/.../Evaluation%20de%20charbons%20actifs%20en%20poudre.pdf
- [9] M. Suzuki, Adsorption engmeenng. New York, NY: Elsevier Science Publishing Company. (1991).
- [10] wikipedia.org/wiki/Charbon.
- [11] bu.umc.edu.dz/thèses/ch.-ind/GHE5243.pdf
- [12] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).
- [13] http://en.wikipedia.org/wiki/activated_carbon.
- [14] S. Degrémont, Mémento technique de l'eau, Edition du cinquantenaire. 2 (1989).
- [15] M. A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de l'Université de Neuchâtel, Faculté Des Science. (2002)

- [16] M. Elena, F. Ibanez, Etude De La Carbonisation Et L'activation De Précurseurs Végétaux Durs Et Mous, Université De Neuchâtel Des Sciences. (2002), 9-12.
- [17] Z. Merzougui, F. Addoun, Effect of oxidant treatment of date pit activated carbon application to the treatment of waters, *Desalination*. 222 (2008) 394-403.
- [18] B. H. Hameed, J. M. Salman, A. L. Ahmad, Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones, *Journal of Hazardous Materials*. 163 (2009) 121-126.
- [19] C. Bouchelta, M. S. Medjram, O. Bertrand, J. P. Bellat, Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 82 (2008) 70-77.
- [20] N. Bouchenafa-Saib, P. Grange, P. Verhasselt, F. Addoun, V. Dubois, Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene, *Applied Catalysis A : General*. 286 (2005) 167-174.
- [21] M. H. El-Naas, S. Al-Zuhair, A. A. Alhaija, Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon, *Chemical Engineering Journal*. United Arab Emirates. 162 (2010) 997-1005.
- [22] Z. Belala, M. Jeguirim, M. Belhachemi, F. Addoun, G. Ttouvé, Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste : Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination*. 271 (2011) 80-87.
- [23] M. L. Sekirifa, M. H. Mahammed, Etude Comparative De La Capacité Adsorbante d'un Charbon Actif Issu De Noyaux De Dattes Et Un Charbon Actif Commercial, *Science & Technologie B-N°23*. Juin (2005) 5-59.
- [24] N. M. Haimour, S. Emaish, Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, *Waste Management*. 26 (2006) 651-660.
- [25] Y. A. Alhamed, H. S. Bamufleh, Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from date's stones activated by $ZnCl_2$, *Faculty of Engineering, Saudi Arabia. Fuel* 88 (2009) 87-94.

- [26] H. S. Bamufleh, single and binary sulfur removal components from model diesel fuel using granular activated carbon from dates stones activated by $ZnCl_2$, Faculty of Engineering, Saudi Arabia. *Applied Catalysis A: General*. 365 (2009) 153-158.
- [27] S. S. Ashour, Kinetic and equilibrium adsorption of methylene blue and remazol dyes onto steam-activated carbons developed from date pits, *Journal of Saudi Chemical Society*. 14 (2010) 47-53.
- [28] F. Banat, S. Al-Asheh, L. Al-Makhadmeh, Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters, Department of Chemical Engineering, Jordan University of Science and Technology. Jordan. *Process Biochemistry*. 39 (2003) 193-202.
- [29] A. H. El-Sheikh, A. Newman, H. Al-Daffae, S. Phull, N. Cresswell, Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques, *Journal. Anal. Appl. Pyrolysis*. 71 (2004) 151-164.
- [30] R. Baccara, J. Bouzida, M. Fekib, A. Montiela, Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, *Journal of Hazardous Materials*. 162 (2009) 1522-1529.
- [31] H. demiral, I. Demiral, B. K. lu, Fatma Tûmsek, Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation, *chemical engineering research and design*. 89 (2011) 206-213.
- [32] M. Soleimani, T. Kaghazchi, Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones- An agricultural waste, *Bioresource Technology*. 99 (2008) 5374-5383.
- [33] A. M. Youssef, N. R. E. Radwan, I. Abdel-Gawad, G. A. A. Singer, Textural properties of activated carbon from apricot stones, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*. 252 (2005) 143-151.
- [34] B. S. Girgis, A. A. Attia, N. A. Fathy, Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H_3PO_4 under flowing gases, *colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 299 (2007) 79-87.

- [35] O. Gerçel, H. F. Gerçel, Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*, *Chemical Engineering Journal*. 132 (2007) 289-297.
- [36] D. Ozc, A. Ersoy-Mericboyu, Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons, *Journal of Hazardous Materials*. 168 (2009) 1118-1125.
- [37] A. Reffasa, V. Bernardeta, B. Davida, L. Reinerta, M. Bencheikh Lehnocineb, M. Dubois, N. Batissec, L. Duclauxa, Carbon prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation : Characterization and adsorption of methylthylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *Journal of Hazardous Materials*. (2009).
- [38] M. Momeilovic, M. Purenovié, A. Bojié, A. Zarubica, M. Randelović, Removal of lead (II) ions from aqueous solution by adsorption onto pine cone activated carbon, *Desalination*. 276 (2011) 53-59.
- [39] S. Z. Mohammadi, M. Ali. Karimi, Daryoush Afzali, Fatemeh Mansouri, Removal of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation, *Desalination*. 262 (2010) 86-93.
- [40] F. Lecheb, Extraction et caractérisation physico-chimique et biologique de la matière grasse du noyau des dattes: essai d'incorporation dans une crème cosmétique de soin, Thèse de Magister de l'Université de M'hamed Bougara-Boumerdes, Laboratoire de Recherche Technologie Alimentaire LRTA. (2009-2010).
- [41] O. Gerçel, H. F. Gerçel, Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*, *Chemical Engineering Journal*. 132 (2007) 289-297.
- [42] A. A. M. Daifullah, B. S. Girgis, H. M. H. Gad, A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 235 (2004) 1-10.
- [43] A. A. El-Hedawy, Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass, *Applied Surface Science*. 252 (2005) 287-295.

- [44] J. M. Ramos, R. Arana, R. R. Mazzoco, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto black stone cherries prepared by chemical activation, *Journal of Hazardous Materials*. 180 (2010) 656-661.
- [45] A. Gurses, C. Dogar, S. Karaca, M. Ac. ikyildiz, R. Bayrak, production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye, *Journal of Hazardous Materials B*. 131 (2006) 254-259.
- [46] N. M. Haimour, S. Emaish, Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, *Waste Management*. 26 (2006) 651-660.

IV.1.1. Principe

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible [3].

a) La spectrophotométrie UV-Visible

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif (figure IV.2).

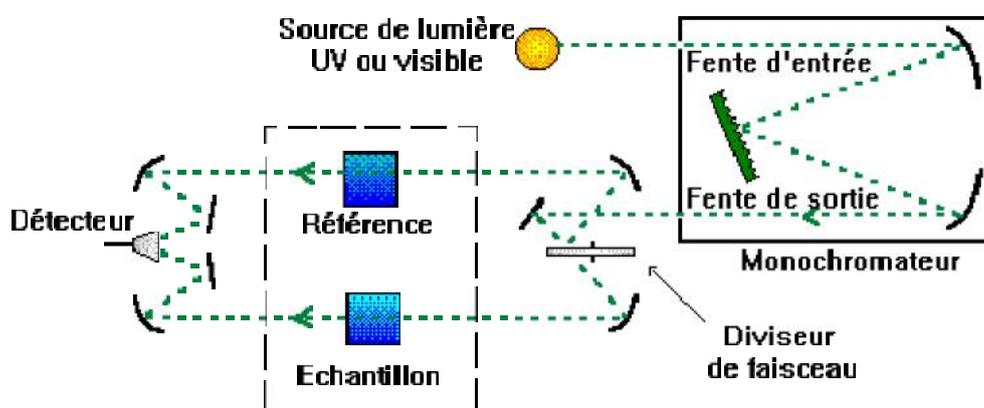


Figure IV.2 : Schéma d'un spectrophotomètre [3].

Source lumineuse : elle est constituée par une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le Domaine de longueurs d'onde inférieures à 350 nm et, pour la partie visible de spectre, par une lampe à filament de tungstène.

Monochromateur : l'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

Cuve : elle contient soit l'échantillon soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations étudiées. Dans le domaine de l'UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.

Détecteur : il est composé par une photodiode (semi-conducteur), une barrette de diodes ou un photomultiplicateur.

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

b) Loi de Beer-Lambert [3].

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A = \lg(I_0 / I) = k \cdot c \cdot l \quad (\text{IV.2})$$

Avec:

A : Absorbance

I : Intensité du faisceau émergent

I_0 : Intensité du faisceau incident

K : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($\text{L.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$)

c : Concentration massique du composé dosé (g/L)

L : Epaisseur de la cuve (cm)

On peut écrire :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{IV.3})$$

Avec:

C = c / M : Concentration en quantité de matière (mol.L^{-1})

L : Epaisseur de la cuve (cm)

M : Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

=**M. k** : Coefficient spécifique d'absorbance molaire ($\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Le coefficient est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

Des écarts par rapports à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, ou encore à une insuffisance de résolution ou à des problèmes instrumentaux [3, 4].

c) Mesure de l'absorbance [5]

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchiée, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- la lumière utilisée doit être monochromatique ;
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,5$. Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3%. A partir de cette valeur nous avons considéré que le détecteur reçoit une intensité lumineuse trop faible et perd ainsi en sensibilité. Ce choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation $R^2 = 0,99$ au maximum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité définie, les solutions seront diluées.

IV.1.2. Méthode expérimentale de dosage

Pour le dosage des cations métalliques, un balayage UV-Visible des complexes "Métal- EDTA" à pH 10 nous a permis de déterminer les longueurs d'onde maximales et les absorbances maximales. La méthode consiste à utiliser deux mélanges différents [6, 7, 8].

Le premier qui est introduit dans la cellule de référence contient; l'eau distillée, solution du complexant, EDTA et la solution tampon à pH 10 quant au deuxième mélange; ce

dernier est identique au premier seulement l'eau distillée est remplacée par la solution métallique.

Une fois la longueur d'onde maximale est déterminée, nous avons mesuré l'absorbance à différentes concentrations des cations métalliques à pH 10 et en présence de la même concentration du complexant dans le but d'établir des courbes d'étalonnage.

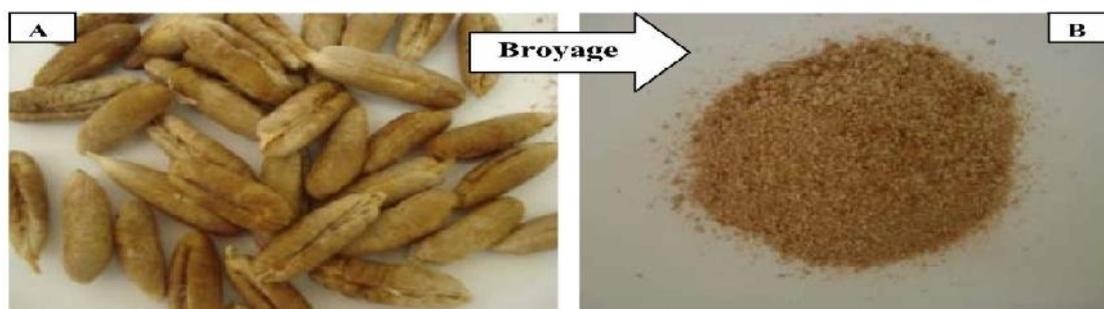
Pour tous les cations étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée. A partir de cette solution mère, nous avons préparé par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous avons cherché, lors de l'établissement des droites d'étalonnage, à avoir $A < 1,5$. Ainsi, nous nous assurons que la concentration des échantillons analysés reste suffisamment faible pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert.

Ces solutions sont analysées à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible (figure A.1: annexe). Nous établissons alors la droite d'étalonnage représentant l'absorbance "A" à une longueur d'onde donnée en fonction de la concentration "C".

IV.2. Préparation du charbon à base de Noyaux de datte

IV.2.1. Charbon brut

Le charbon brut est préparé à partir des noyaux de dattes qui ont été lavées abondamment à l'eau distillée puis séchés à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures. Elles sont ensuite broyées (figure IV.3) et tamisées pour ne retenir que la fraction comprise entre 0,5 et 2 mm [9].



A) Noyaux de dattes.

B) Poudre des noyaux de dattes.

Figure IV.3 : Charbon brut issu de noyaux de dattes

IV.2.2. Charbon carbonisé

Le broyat retenu dans l'étape précédente est conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement. La carbonisation est réalisée dans un four à moufle (figure A.2: annexe). Le charbon obtenu est mis dans des capsules en porcelaine fermées. La carbonisation s'est faite à 800°C pendant une heure [10].

IV.2.3. Charbon activé

L'activation du charbon carbonisé a été effectuée comme suit: [10]

Activation chimique par l'acide nitrique: une masse de charbon carbonisé a été déposée dans un bêcher contenant 500 mL d'acide nitrique de concentration 10N.

- a) La solution a été agitée pendant 24 heures ensuite filtrée sur un papier filtre. Le filtrat obtenu est lavé pendant deux jours par l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre.
- b) La masse de charbon activé a été séchée dans une étuve à 105 C° pendant 48 heures.

IV.3. Caractérisation de charbon

Les charbons utilisés dans cette étude de caractérisation sont : charbon brut, carbonisé et activé.

IV.3.1. Granulométrie

L'analyse granulométrique est effectuée grâce à une colonne de tamis. On emboîte les tamis les uns sur les autres, dans un ordre tel que la progression des ouvertures soit croissante du bas de la colonne vers le haut. En partie inférieure, on dispose un fond étanche qui permettra de récupérer les fillers pour une analyse complémentaire. Un couvercle sera disposé en haut de la colonne afin d'interdire toute perte des particules fines pendant le tamisage. On pèse une quantité (P_0) de charbon et on la sèche dans l'étuve à 105°C, ensuite on la verse en haut de la colonne de tamis et celle-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse électrique. On appellera tamisât le poids du matériau passant à travers un tamis donné et refus le poids de matériau retenu (P) par ce même tamis. Le pourcentage de refus (Q) est calculé selon la formule :

$$Q (\%) = (P / P_0) \times 100 \quad (\text{IV.4})$$

IV.3.2. Taux d'humidité

On a placé une masse (m_0) du charbon dans l'étuve à 105 °C, on a pesé la masse en fonction du temps chaque 5 minutes jusqu'à une stabilisation de masse (m_f). L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante:

$$H (\%) = (m_0 - m_f / m_0) \times 100 \quad (\text{IV.5})$$

IV.3.3 Densité

On a pesé la masse équivalente à un volume de 50 mL de charbon grâce à une fiole de 50 mL puis on a calculé la densité en termes de masse volumique par la formule suivante:

$$\text{Densité} = \text{Masse} / \text{Volume} \quad (\text{IV.6})$$

IV.3.4. Mesure de pH

3g du charbon sont placés dans une fiole munie d'un bouchon, un volume d'eau distillé a été ajouté de façon à mouiller totalement le solide. On laisse le mélange en repos pendant 24 et on mesure le pH de la solution surnageant [11].

IV.4. Solutions et réactifs utilisés

IV.4.1. Préparation d'une solution tampon pH=10

La solution tampon a été préparée à partir d'une solution d'hydroxyde d'ammonium NH_4OH de 0,1 N et de son sel: chlorure d'ammonium NH_4Cl à 0,1N.

IV.4.2. Préparation d'EDTA

Nous avons préparé les solutions d'EDTA dont la masse molaire est $M_{\text{EDTA}} = 372.24$ g/mol. La concentration d'EDTA a été choisie d'une manière que la complexation du métal approprié soit suffisante.

IV.4.3. Solutions mères des cations métalliques

Au cours de nos essais d'adsorption, nous avons préparé des solutions mères des ions de Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et de Zn^{2+} en utilisant le Nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ de masse molaire 331,2 g/mole, Nitrate de Cobalt $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ de masse molaire 291,04 g/mole, sulfate de cuivre ($CuSO_4, 5H_2O$) de masse molaire 249,68 g/mole et sulfate de zinc ($ZnSO_4, 7H_2O$) de masse molaire 287,54 g/mole. Les concentrations des ions varient entre 100 ppm et 500 ppm.

Le pH des solutions a été ajusté avec NaOH ou HNO_3 . Toutes les solutions ont été préparées à partir des produits de qualité analytique et de l'eau distillée.

IV.5. Elimination des cations métalliques par adsorption

Le support solide utilisé dans cette étude, est testé de point de vue capacité de rétention des cations métalliques dissous dans l'eau. Pour ce faire nous avons testé trois types d'adsorbants: charbon brut, charbon carbonisé et charbon carbonisé et activé.

Le protocole expérimental suivi dans cette étude comporte les étapes suivantes (figure IV.4):

- Une quantité de 0,5g de charbon est mélangée avec un volume de 25 ml de la solution contenant un seul sel (c'est-à-dire le nitrate de plomb à concentration de 100 ppm de Pb^{+2}).
- L'ensemble est agité à une température ambiante (18 ± 2 °C) avec une vitesse de 500 tr/min pendant un temps de contact égal à 6 heures. Aucun ajustement de pH n'a été effectué.
- A la fin d'adsorption la solution était filtrée par centrifugation à vitesse de 5000 tr/min pendant 30 minutes pour assurer la séparation des particules fines de charbon.

L'analyse des ions de plomb contenus dans les filtrats a été faite par spectrophotométrie UV-Visible après complication par l'EDTA.

Pour quantifier le phénomène d'adsorption un taux d'adsorption a été calculé en pourcentage (Tx %). Ce taux a été calculé par le rapport de la quantité adsorbée à la quantité initiale :

$$Tx (\%) = (C_0 V_0 - C_e V_e) \cdot 100 / C_0 \cdot V_0 \quad (IV.7)$$

où C_0 et C_e représentent respectivement les concentrations des ions de plomb initiale et à l'équilibre. Tandis que V_0 et V_f les volumes de la solution de départ et en fin d'adsorption.

Il est à noter que pendant les expériences d'adsorption le volume de solution n'a pas changé.

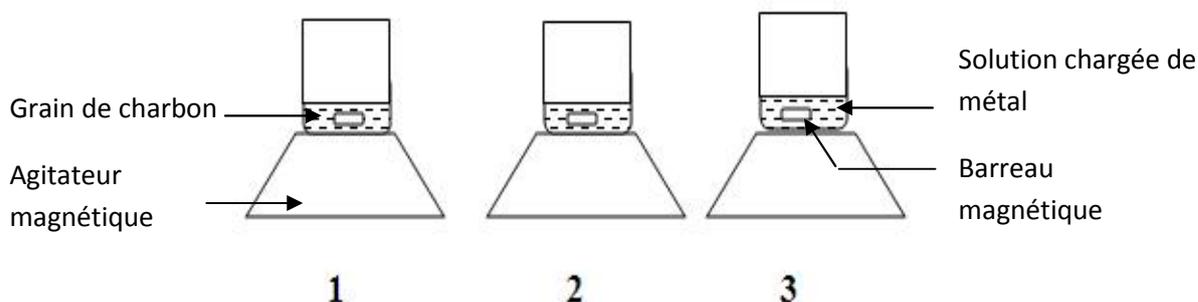


Figure IV.4 : Schéma descriptif d'une expérience d'adsorption;

(1): charbon brut; (2): charbon carbonisé; (3): charbon carbonisé et activé

IV.6. Optimisation des conditions opératoires d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif

Pour améliorer le pouvoir adsorbant du charbon actif issu de noyaux de dattes vis-à-vis des ions métalliques de plomb, nous avons opté à l'optimisation des conditions opératoires suivantes : temps de contact, masse du solide, rapport (volume du liquide / masse du solide), vitesse d'agitation, température, pH et concentration initiale du métal.

A la fin de chaque opération d'adsorption, la solution a été filtrée par centrifugation à vitesse de 5000 tr/min pendant 30 minutes ensuite dosée par spectrophotométrie UV-Visible après complexation par l'EDTA en présence d'un milieu basique (tampon 10) dans le but de déterminer la concentration résiduelle des ions de plomb.

Dans cette étude les incertitudes des analyses ont atteint 5% lorsque tous les essais d'adsorption et le dosage des échantillons ont été refaits au minimum trois fois.

IV.6.1. Temps de contact

Pour étudier la cinétique d'adsorption sur charbon actif issu de noyaux de dattes, un volume de 25 mL d'une solution de nitrate de plomb à concentration initiale de Pb^{+2} égale à

100 ppm est mélangé avec une masse de 0,5g du solide. L'ensemble est agité à une vitesse de 500 tr/min pendant différents temps de contact variant de 5 minutes jusqu'à 360 minutes.

IL est à noter que l'adsorption est effectuée à pH naturel de solution et à température ambiante (18 ± 2 °C).

IV.6.2. Masse du charbon actif

Pour l'optimisation de la masse du charbon actif utilisée, on a introduit différentes masses (0,1g -1,1g) de ce charbon dans 25 mL d'une solution de nitrate de plomb contenant les ions de Pb^{+2} à concentration égale à 100 ppm. L'agitation est assurée durant 180 minutes (temps d'équilibre) à une vitesse de 500 tr/min et à une température de (18 ± 2 °C). Aucun ajustement de pH n'a été fait.

IV.6.3. Rapport volume du liquide / masse du solide

Pour étudier l'effet du rapport; volume du liquide / masse du solide; on a mélangé une masse de 0,7 g de charbon actif avec différents volumes (25mL, 50mL, 75mL et 100mL) de solution de nitrate de plomb à concentration initiale ($Pb^{+2} = 100$ ppm). L'ensemble est agité à une vitesse de 500 tr/min pendant 180 minutes. L'adsorption est effectuée à pH naturel de solution et à température ambiante (18 ± 2 °C).

IV.6.4. Vitesse d'agitation

Etant donné que la vitesse d'agitation joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption, nous avons opté pour l'optimisation de ce paramètre en introduisant des masses de charbon actif (0,7g) dans des volumes (75mL) de solution de nitrate de plomb dont la concentration initiale de Pb^{+2} égale à 100ppm et en agitant à différentes vitesses (60, 100, 300, 500, 700 et 900 tr/min) pendant 180 minutes. Aucun ajustement de pH n'a été effectué et la température a été maintenue à 18 ± 2 °C.

IV.6.5. Température

Dans le but d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption des ions de plomb, nous avons mélangé une masse de 0,7g de charbon actif avec un volume de 75mL de nitrate de plomb dont la concentration initiale de Pb^{+2} est égale à 100ppm. L'adsorption a déroulé à des températures variées; 18°C, 30°C, 40 °C, 50°C et 60 °C; sous une vitesse d'agitation de

l'ordre de 500 tr/min pendant un temps d'équilibre qui vaut 180 minutes. L'adsorption est effectuée à pH naturel de solution.

IV.6.6. pH

Pour l'optimisation du pH, une masse de charbon actif (0,7g) a été introduite dans un volume (75mL) de solution de nitrate de plomb dont la concentration initiale des ions de Pb^{+2} est de 100 ppm. L'adsorption a été effectuée à différentes valeurs de pH; 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7; et sous une agitation de 500 tr/min pendant un temps d'équilibre équivalant à 180 minutes. L'adsorption a été effectuée à deux températures ($18^{\circ}C$ et $30^{\circ}C$) $\pm 2^{\circ}C$.

IV.6.7. Force ionique

L'augmentation de la force ionique a été mise au point en faisant varier la concentration initiale du plomb dans la solution à traiter et ce dans le but de tester l'efficacité du charbon activé. Pour ce faire nous avons réalisé les cinq manip suivantes:

Manip (1) : 0,7 g du charbon activé + 75 mL de solution métallique (100ppm de Pb^{2+})

Manip (2) : 0,7 g du charbon activé +75 mL solution métallique (200 ppm de Pb^{2+})

Manip (3) : 0,7 g du charbon activé + 75 mL solution métallique (300 ppm de Pb^{2+})

Manip (4) : 0,7 du charbon activé + 75 mL solution métallique (400 ppm de Pb^{2+})

Manip (5) : 0,7 g du charbon activé + 75 mL solution métallique (500 ppm de Pb^{2+}).

La vitesse d'agitation lors de l'adsorption a été fixée à 500 tr/min pendant 180 minutes. Toutes ces manipulations ont été déroulées à deux températures ($18^{\circ}C$ et $30^{\circ}C$) $\pm 2^{\circ}C$ et à pH 6.

IV.7. Comparaison de la capacité d'adsorption entre un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial

La comparaison a été mise au point en faisant varier la concentration des ions de Pb^{2+} dans un volume de 75 mL de solution de nitrate de plomb à traiter. Les concentrations étudiées sont: 100ppm; 200ppm; 300ppm; 400ppm et 500ppm. Pour chaque concentration nous avons utilisé deux types de charbon actif; issu de noyaux de dattes et commercial; dont leurs masses étaient de l'ordre de 0,7 g. L'adsorption est effectuée à pH 6 et à vitesse de 500

tr/min pendant un temps d'équilibre égal à 180 minutes. Ces essais ont été réalisés à deux températures: (18°C et 30°C) \pm 2 °C.

Pour les conditions de séparation du charbon et d'analyse des filtrats, nous avons suivi le même mode opératoire décrit précédemment avec les mêmes conditions de travail.

IV.8. Adsorption de plomb sur charbon activé issu de noyaux de dattes en présence d'un autre élément

L'adsorption sur charbon activé préparé à partir des noyaux de dattes a été aussi étudiée vis-à-vis des solutions mixtes contenant:

- i- des ions de plomb en présence des ions de cobalt (Pb^{2+}/Co^{2+}) à concentrations équimassiques: 100ppm; 200ppm; 300ppm; 400ppm et 500ppm.
- ii- des ions de plomb en présence des ions de cuivre (Pb^{2+}/Cu^{2+}) à concentrations équimassiques: 100ppm; 200ppm; 300ppm; 400ppm et 500ppm.
- iii- des ions de plomb en présence des ions de zinc (Pb^{2+}/Zn^{2+}) à concentrations équimassiques: 100ppm; 200ppm; 300ppm; 400ppm et 500ppm.
- iv- des ions de plomb en présence simultanée des ions de cobalt, de cuivre et de zinc ($Pb^{2+}/ Co^{2+}+Cu^{2+}+Zn^{2+}$) à concentrations équimassiques: 100ppm; 200ppm; 300ppm; 400ppm et 500ppm.

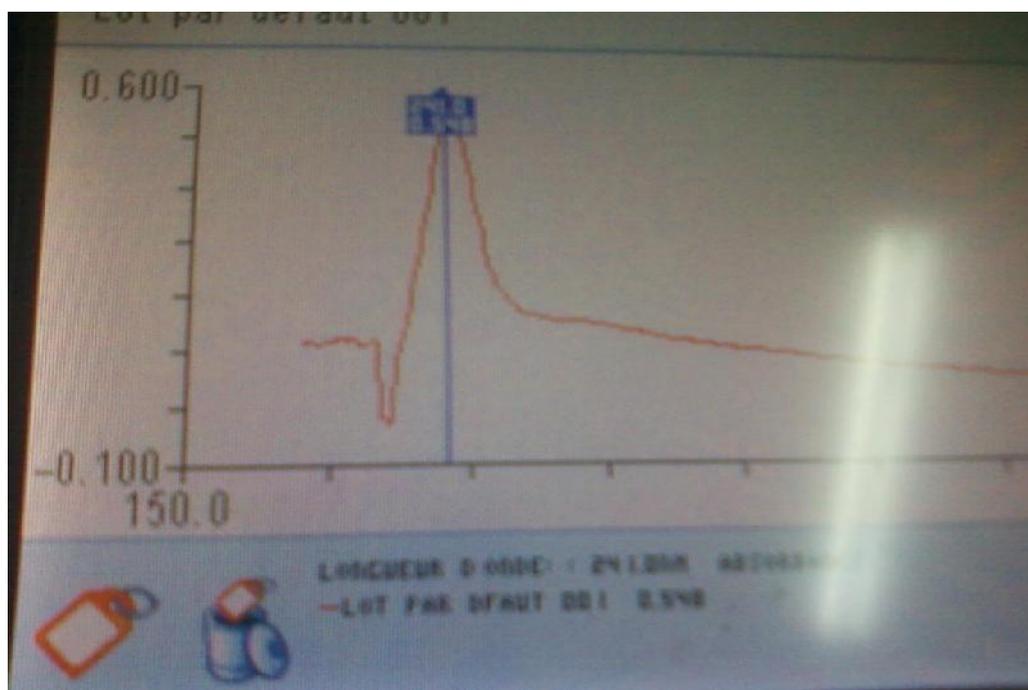
La masse du charbon utilisée est de 0,7 g dans un volume de solution à traiter de l'ordre de 75 mL. L'agitation est assurée à 500 tr/min pendant 180 minutes et à pH 6. A la fin d'adsorption la solution était filtrée par centrifugation à vitesse de 5000 tr/min pendant 30 minutes est analysée par spectrophotométrie UV-Visible. Toutes ces expériences ont été réalisées à deux températures; (18°C et 30°C) \pm 2 °C.

❖ *Résultats et Interprétations*

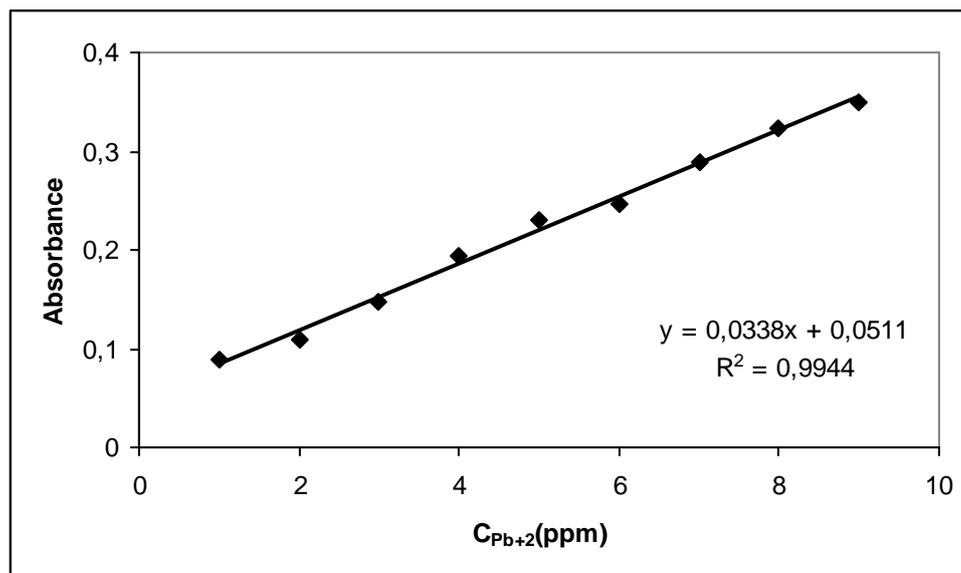
IV.9. Résultats de dosage par spectrophotométrie UV-Visible

A) Plomb contenu seul en solution

La figure IV.5 présente le spectre d'absorption du complexe $[Pb-EDTA]^{2+}$ à pH 10. On constate qu'à longueur d'onde 240 nm, le complexe $[Pb-EDTA]^{2+}$ présente une absorbance maximale. A cette longueur d'onde nous avons mesuré l'absorbance de différentes concentrations de Pb^{2+} au même pH et à la même concentration de l'EDTA ($4,35 \cdot 10^{-4} M$) où nous avons obtenu une bonne corrélation (figure IV.6).



**Figure IV.5 : Spectre d'absorption du complexe $[Pb-EDTA]^{2+}$ à pH 10.
Conditions de travail: $[EDTA] = 4,35 \cdot 10^{-4} M$, $[Pb^{2+}] = 1,45 \cdot 10^{-4} M$**

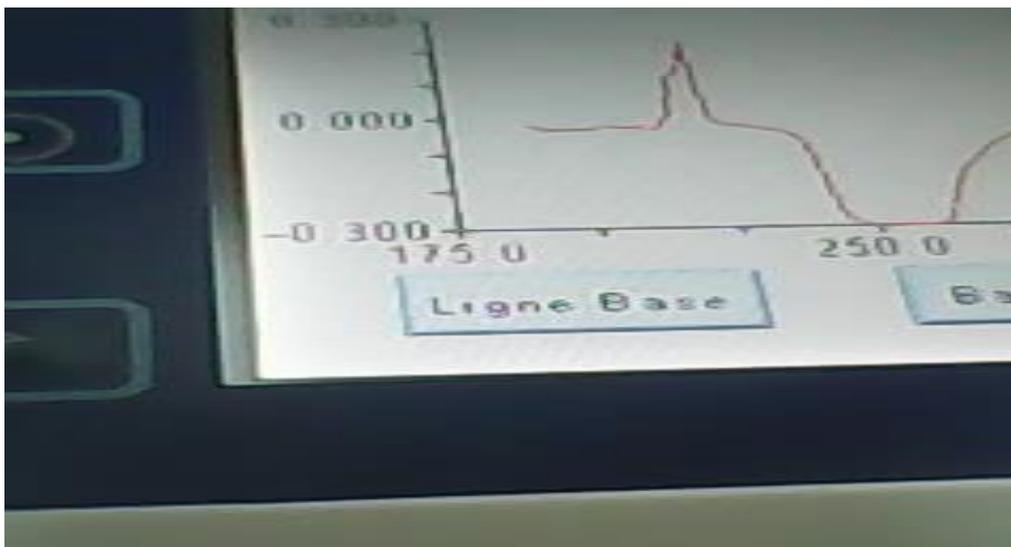


*Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage de plomb à pH 10.
Conditions de travail: $[EDTA] = 4,35 \cdot 10^{-4} M$.*

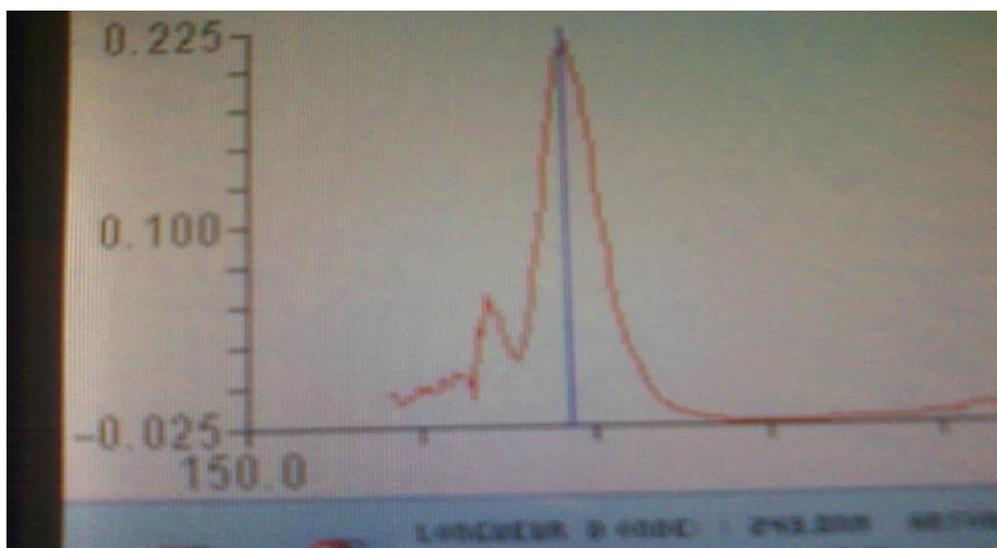
B) Plomb mélangé avec le cobalt en solution

Un balayage dans l'UV-Visible du complexe $[Co-EDTA]^{2+}$ à pH 10, nous a permis de constater qu'à longueur 240 nm l'absorbance est quasi-nulle (figure IV.7).

En revanche le spectre d'absorption de la solution renfermant les deux complexes $[Pb-EDTA]^{2+}$ et $[Co-EDTA]^{2+}$ à pH 10 (figure IV.8) donnent deux pics d'absorption aux longueurs d'onde 240 et 217 nm. D'après les spectres des figures (IV.5) et (IV.7), seul le complexe $[Pb-EDTA]^{2+}$ absorbe à 240 nm par contre les deux complexes $[Pb-EDTA]^{2+}$ et $[Co-EDTA]^{2+}$ absorbent à 217 nm. Cette longueur d'onde est donc commune aux deux ions. Le dosage du plomb en présence du cobalt est donc réalisable en se plaçant à longueur d'onde égale à 240 nm.



*Figure IV.7 : Spectre d'absorption du complexe $[Co-EDTA]^{2+}$ à pH 10.
Conditions de travail : $[EDTA] = 1,52 \cdot 10^{-3} M$, $[Co^{2+}] = 5,1 \cdot 10^{-4} M$.*



*Figure IV.8 : Spectre d'absorption des complexes $[Pb-EDTA]^{2+}$ et $[Co-EDTA]^{2+}$ en mélange à pH 10.
Conditions de travail : $[EDTA] = 1,95 \cdot 10^{-3} M$; $[Pb^{2+}] = 1,44 \cdot 10^{-4} M$; $[Co^{2+}] = 5,1 \cdot 10^{-4} M$.*

C) Plomb contenu avec d'autres éléments en solution

La même procédure expérimentale a été suivie pour analyser le plomb en présence d'autres éléments. Le tableau suivant récapitule les résultats du balayage UV-Visible.

Tableau IV.1 : Résultats du balayage UV-Visible des complexes [métal-EDTA]²⁺ à pH 10

Solutions	Résultats	Spectres (annexe)
[Cu-EDTA] ²⁺	Absorbance quasi nulle à 240 nm	Figure A.3
[Pb-EDTA] ²⁺ + [Cu-EDTA] ²⁺	Un pic à 240 nm. Le dosage du Plomb est possible à 240 nm en présence du cuivre.	Figure A.4
[Zn-EDTA] ²⁺	Absorbance quasi nulle à 240 nm	Figure A.5
[Pb-EDTA] ²⁺ + [Zn-EDTA] ²⁺	Un pic à 240 nm. Le dosage du Plomb est possible à 240 nm en présence du Zinc.	Figure A.6
[Pb-EDTA] ²⁺ + [Co-EDTA] ²⁺ [Cu-EDTA] ²⁺ + [Zn-EDTA] ²⁺	240 nm c'est la longueur d'absorption du complexe [Pb-EDTA] ²⁺ en présence des métaux cobalt, cuivre et zinc.	Figure A.7

L'analyse des complexes formés à base de métaux lourds est une méthode analytique sensible et rapide permettant d'atteindre des seuils de détection très bas et en se basant essentiellement sur le pH du milieu on peut doser un élément en présence d'autres.

IV.10. Caractérisation du charbon préparé à base de noyaux de dattes

A) Etude de la répartition granulométrique

Pour étudier la répartition granulométrique du charbon, les fractions retenues sur les tamis en fin d'opération de tamisage, ont été converties en pourcentage selon l'équation (IV.4). La figure IV.9 donne la variation en pourcentage des refus de charbon en fonction de leurs diamètres de grains.

La grande proportion du charbon brut (~ 52%) a été retenue sur le tamis de 2 mm et (~ 13%) a été retenue sur le tamis de 1 mm tandis que la plus faible proportion (~ 8%) a été retenue sur les tamis dont les diamètres sont 0,1 mm et 0,2 mm. Les résultats indiquent que la

fraction majeure du charbon brut issu du broyage des noyaux de dattes (~ 88%) se trouve sous forme de grains dont le diamètre est supérieure à 0,5 mm. Dans cette opération de tamisage il n'a été retenu que la fraction comprise entre 0,5 et 2mm (~ 76%).

Les résultats de granulométrie des charbons carbonisé et activé montrent que les grains sont devenus plus fins; (~27%) et (~37%) sont retenus sur les tamis dont les diamètres sont 2 mm et 1 mm respectivement.

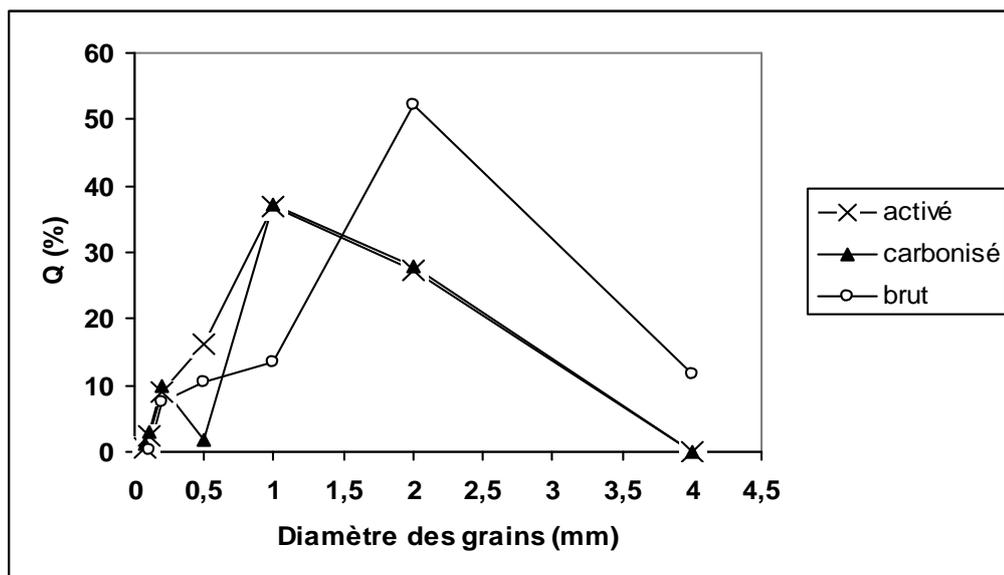


Figure IV.9 : Courbe granulométrique du charbon issu de noyaux de dattes.

B) Etude de l'humidité

L'étude de l'humidité du charbon brut issu des noyaux de dattes nous a montré que la masse s'est stabilisée au bout de 40 minutes pour les trois fractions retenues sur les tamis dont les diamètres sont indiqués dans le tableau suivant :

Tableau IV.2 : Variation de la masse de charbon brut en fonction du temps à 105 °C pour trois classes granulométriques.

Temps (min)	0	10	20	25	30	35	40	45	50	H (%)
Q _{d=0,5} (g)	23,25	22,985	22,76	22,6	22,31	22,31	22,27	22,27	22,27	4,22
Q _{d=1} (g)	51,48	50,81	50,55	50,51	50,15	50,15	49,86	49,86	49,86	3,15
Q _{d=2} (g)	103,65	103,18	102,91	102,79	102,3	102,3	101,7	101,7	101,7	1,88

Les valeurs du taux d'humidité sont faibles ne dépassant pas les 5%; cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100 °C. En revanche on constate que l'humidité est inversement proportionnelle à la taille des grains (diamètre des grains le plus petit ayant une humidité la plus élevée), ceci peut être expliqué par le fait que le charbon le plus fin possède plus de surface de contact qui lui permet d'attirer plus de molécules d'eau (tableau IV.2).

En comparant les taux d'humidité obtenus pour charbon activé et carbonisé, on trouve qu'ils sont élevés pour l'activé que le carbonisé. Cette différence est considérable atteignant presque 88% pour un diamètre de 1 mm et très faible au alentour 2% pour un diamètre de 0,08 mm (figure IV.10). Ce résultat est du au processus d'activation qui fait brûler les goudrons et augmenter le nombre et la taille des pores ce qui entraîne une surface importante favorisant l'attraction des molécules d'eau.

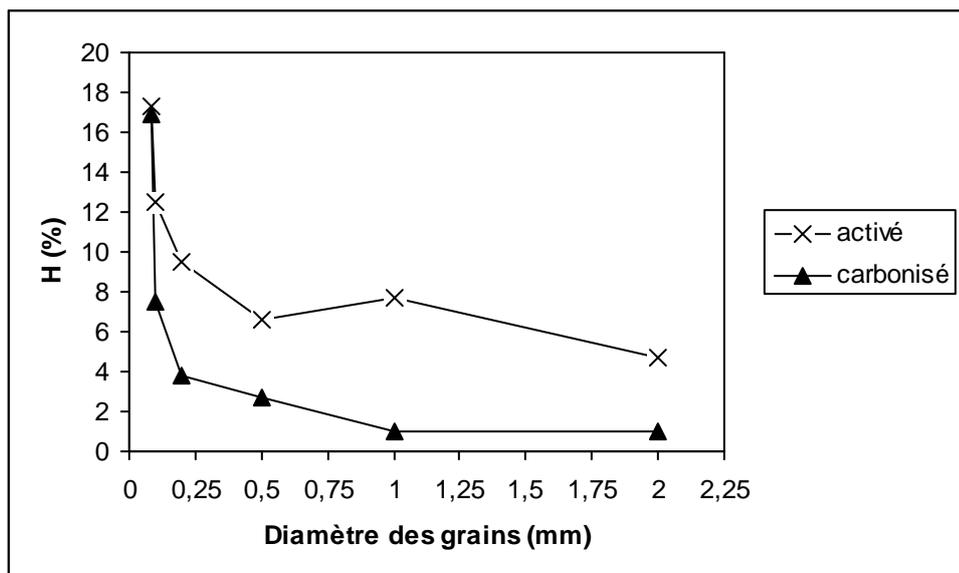


Figure IV.10 : Variation du taux d'humidité en fonction de la taille des grains pour charbon carbonisé et activé.

Le tableau IV.3 regroupe quelques caractéristiques en terme de pH et de densité apparente déterminées d'après les essais faits au laboratoire:

Tableau IV.3: Quelques caractéristiques du charbon préparé à base de noyaux de dattes: pH et densité apparente "d".

Paramètres	pH	d (g /mL)	T (°C)
Charbon Brut	5,85	0,855	22,7
Charbon Carbonisé	9,36	0,440	22,7
Charbon Activé	5,64	0,534	22,7

C) Etude de la densité apparente

La chute de la densité entre brut et carbonisé (d'environ 49%) est due à la formation d'un pourcentage assez important des cendres ce qui a rendu le charbon moins dense après

carbonisation (tableau IV.3). Par contre le charbon carbonisé qui a subi une activation est devenu plus dense ($d=0,534$) i.e. une augmentation d'environ de 18% suite probablement à l'apparition des fonctions lors de l'activation par l'acide nitrique. De même on constate que cette valeur est quasi identique à celle du charbon commercialisé; 0,54 [10].

D) Etude de pH

D'après les résultats de pH présentés dans le tableau précédant, on constate que le charbon brut est de nature neutre car la valeur obtenue (5,85) est très proche de celle de l'eau distillée utilisée. Le pH du charbon carbonisé est un peu élevé (9,36); ceci peut être expliqué par le fait que la dégradation des noyaux de dattes lors de la carbonisation mène à des produits de nature basique. Pour le charbon actif, son pH est très proche de celle de l'eau distillée (5,64) suite aux lavages effectués en fin d'activation.

IV.11. Choix de type d'adsorbant

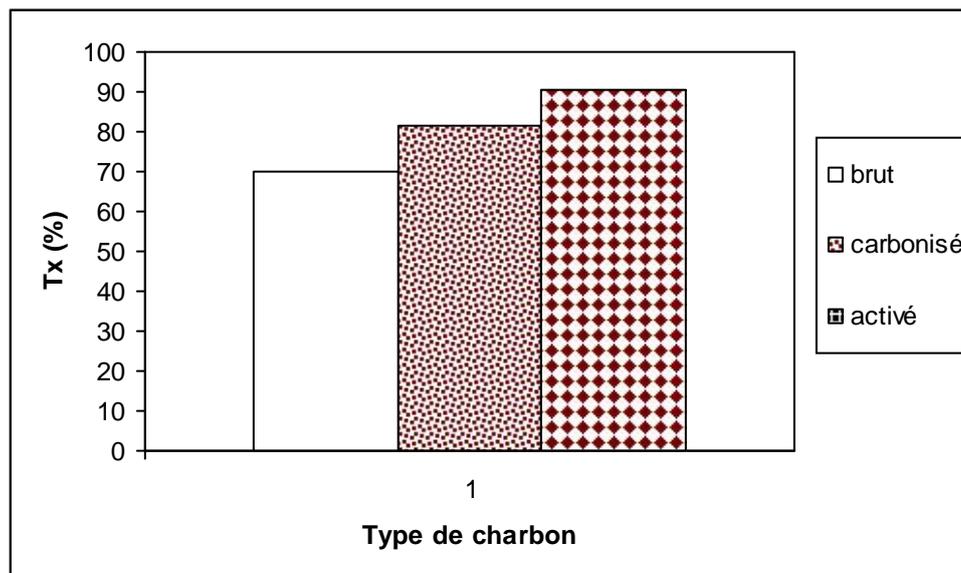


Figure IV.11 : Résultats d'adsorption des ions de plomb sur charbon préparé à base de noyaux de dattes. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm, masse d'adsorbant = 0,5g, $V_{Pb(NO_3)_2} = 25$ mL, vitesse d'agitation = 500 tr/min, temps de contact = 6 heures, $pH = 5.64 \pm 0,2$ et température = 18 ± 2 °C.

Les essais d'adsorption portés sur 0,5 g de charbon préparé à base de noyaux de dattes et une solution de nitrate de plomb à concentration initiale de 100 ppm de Pb^{2+} , montrent que les ions de plomb ont été adsorbés à 90,5% sur charbon activé, 81,7% sur charbon carbonisé et 70% sur charbon brut (figure IV.11). Ces résultats sont très logiques vu que les deux processus de carbonisation et d'activation améliorent la surface spécifique du charbon et lui

confèrent plus de sites actifs pour l'adsorption. En ce basant sur ces tests, notre choix a été penché sur le charbon activé pour les essais ultérieurs de cette étude.

IV.12. Etude des paramètres influençant sur l'adsorption des ions de plomb sur charbon actif

L'étude effectuée pour l'évaluation de la capacité d'absorption du matériau choisi à savoir le charbon actif préparé à partir de noyaux de dattes nous a permis d'aboutir à des valeurs optimales dans telles conditions de travail.

A) Détermination du temps de contact

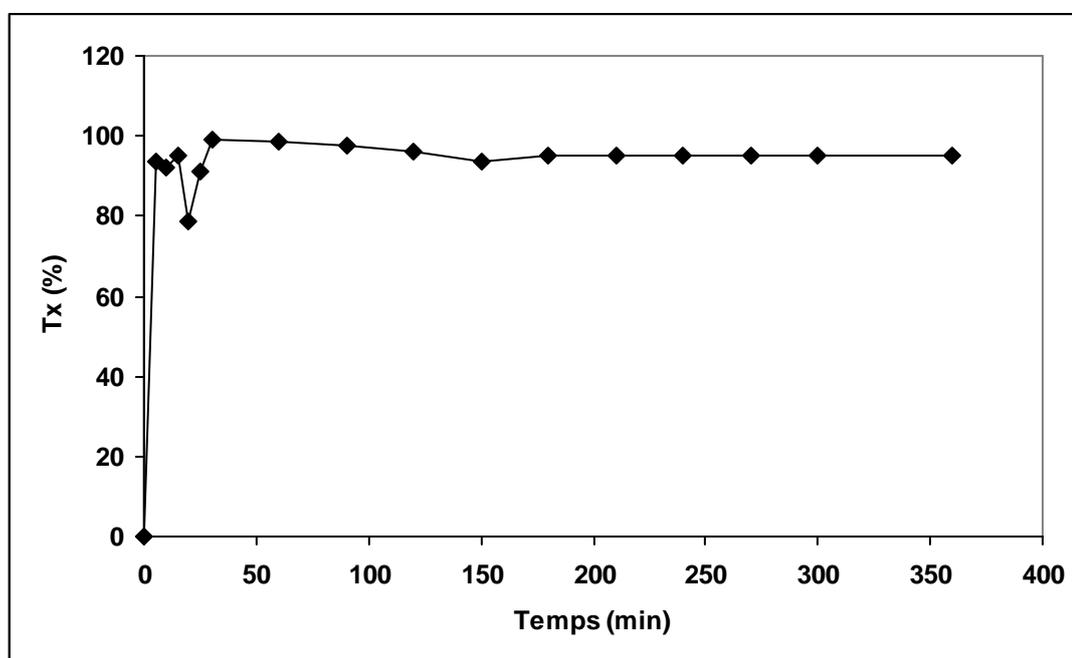


Figure IV.12 : La cinétique d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif préparé à partir de noyaux de dattes. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm, masse d'adsorbant = 0,5g, $V_{Pb(NO_3)_2} = 25$ mL, vitesse d'agitation = 500 tr/min, pH = $5.64 \pm 0,2$ et température = 18 ± 2 °C.

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption des ions de plomb augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation.

Ce phénomène peut être expliqué par la diffusion moléculaire des ions vers les sites d'adsorption jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés et révèlent un comportement semblable vis-à-vis des ions Pb^{+2} (figure IV.12).

Nous pouvons considérer selon les résultats obtenus que la rétention des ions de Pb^{+2} consiste en deux étapes distinctes. L'adsorption est tout d'abord rapide et transitoire, ensuite elle devient stable au bout de 180 minutes où le régime permanent est atteint.

B) Effet de la masse du charbon actif

Nous remarquons d'après la figure IV.13 que pour une concentration initiale constante des ions de plomb et pour un temps d'équilibre égal à 180 minutes, une augmentation de la masse du charbon de 0,1 à 1,2g entraîne une variation plus ou moins significative de la concentration résiduelle. En effet le taux de fixation de l'élément étudié passe d'environ 53% pour une masse de 0,1g à un taux d'environ 93% pour une masse de 0,7g. Au delà de cette masse le taux d'adsorption est devenu stable.

En effet la capacité d'adsorption augmente avec la masse de l'adsorbant bien que le charbon actif atteint la saturation à une masse optimale de 0,7g.

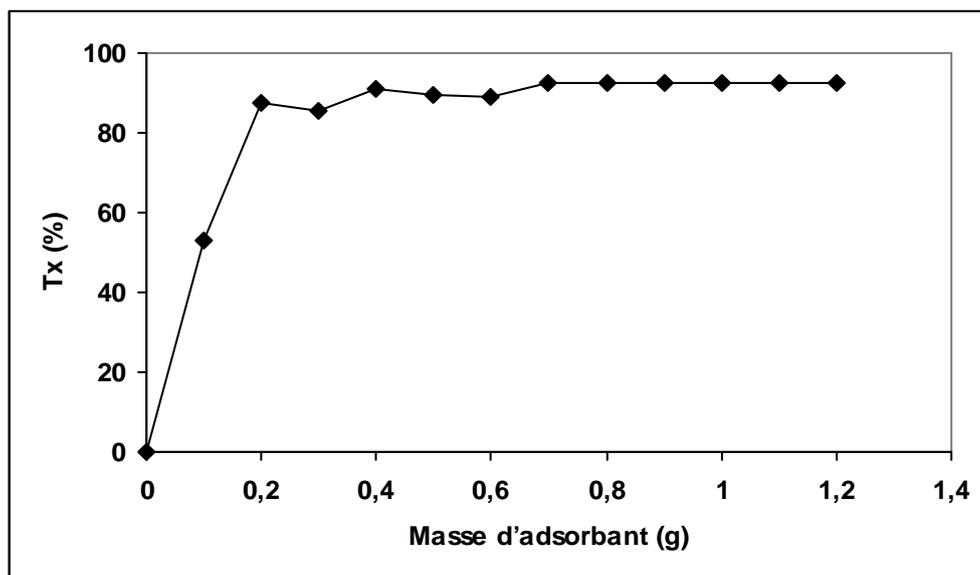


Figure IV.13 : Influence de la masse du charbon actif issu de noyaux de dattes sur l'adsorption des ions de plomb. $[Pb^{+2}]_0 = 100 \text{ ppm}$, $V_{Pb(NO_3)_2} = 25 \text{ mL}$, vitesse d'agitation = 500 tr/min, temps de contact = 3 heures, $pH = 5.64 \pm 0,2$ et température = $18 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

C) Effet du rapport volume du liquide / masse du solide

En faisant augmenter le volume de la phase liquide contaminée par les ions métalliques de plomb, nous avons pu examiner l'effet du rapport; volume du liquide / masse

du solide; sur la capacité d'adsorption du charbon actif issu des noyaux de dattes (figure IV.14).

Le taux d'adsorption optimal (~ 97%) est obtenu pour un rapport égal à 107,15 i.e. un volume de solution de l'ordre de 75 mL.

Dans ces essais la masse d'adsorbant utilisée étant constante (0,7g) par contre la quantité les ions de plomb augmente en terme de masse par augmentation du volume de la solution de nitrate de plomb de 25 mL à 100 mL pour la même concentration du métal (100ppm). En effet l'optimum obtenu traduit une saturation complète du charbon actif.

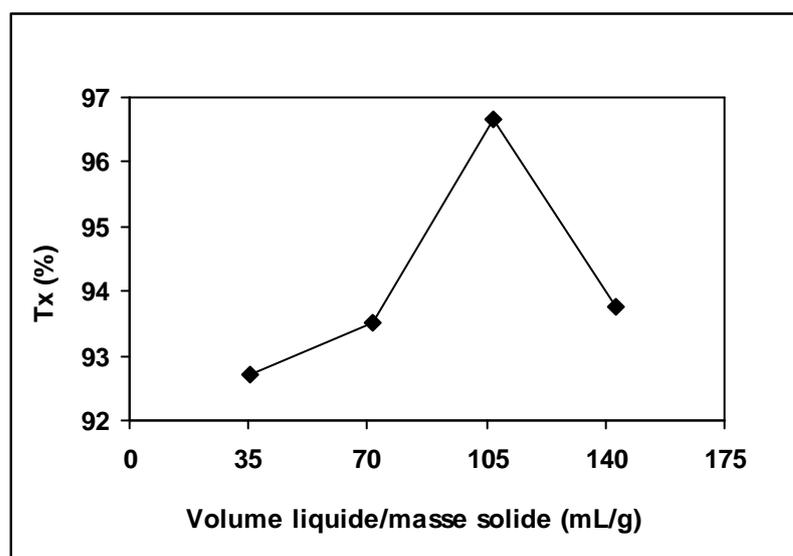


Figure IV.14 : Effet du rapport; volume du liquide / masse du solide; sur l'adsorption des ions de plomb. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm, masse d'adsorbant = 0,7g, vitesse d'agitation = 500 tr/min, temps de contact = 3 heures, pH = $5.64 \pm 0,2$ et température = 18 ± 2 °C.

D) Effet de la vitesse d'agitation

Les résultats sont montrés sur la figure IV.15 où il a été constaté que la capacité d'élimination la plus élevée a eu lieu pour une valeur de vitesse optimale égale à 500 tr/min. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à cette valeur, probablement une bonne diffusion des cations (Pb^{+2}) vers le support est assurée; contrairement aux cas des faibles vitesses où la diffusion est insuffisante ce qui entraîne une adsorption faible. Dans le cas des vitesses d'agitation très élevées, les particules du support vont s'agglomérer et les cations du plomb ne disposeront pas d'assez de temps pour se fixer sur la surface.

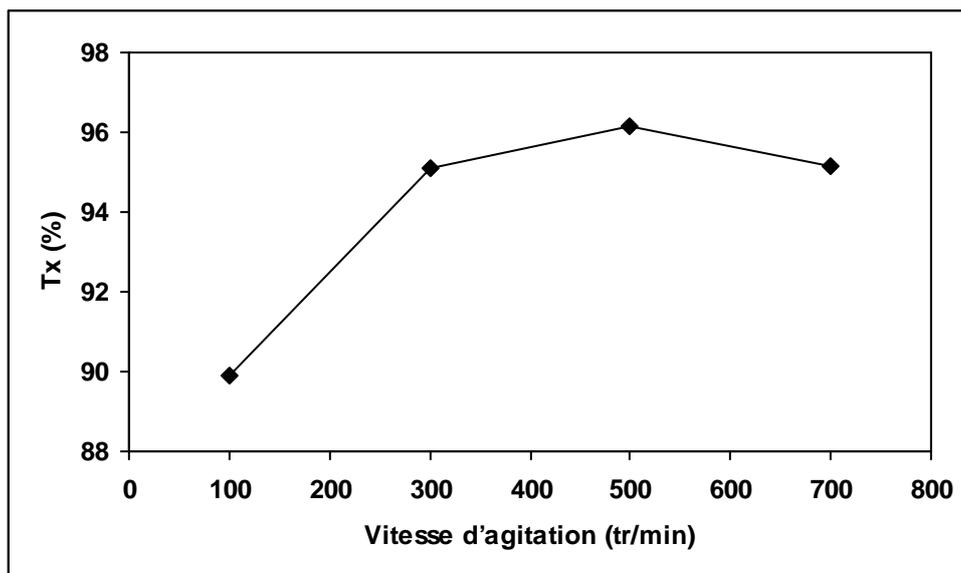


Figure IV.15 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des ions de plomb. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm, masse d'adsorbant = 0,7g, $V_{Pb(NO_3)_2} = 75$ mL, temps de contact = 3 heures, $pH = 5.64 \pm 0,2$ et température = 18 ± 2 °C.

E) Effet de la température

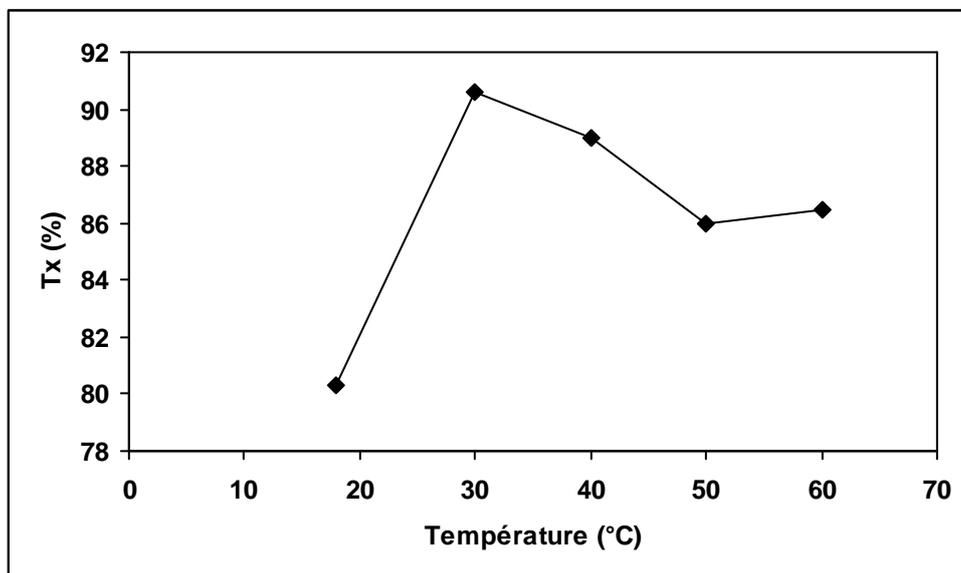


Figure IV.16 : Effet de la température sur l'adsorption des ions de plomb. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm, masse d'adsorbant = 0,7g, $V_{Pb(NO_3)_2} = 75$ mL, vitesse d'agitation = 500 tr/min, temps de contact = 3 heures et $pH = 5.64 \pm 0,2$.

Les résultats indiquent que l'adsorption s'est améliorée par augmentation de la température jusqu'à 30°C d'où un taux d'adsorption égale à 90,61% (figure IV.16). Cela signifie que la température a favorisé l'énergie cinétique des ions de plomb et par conséquent leur diffusion vers la surface du charbon. En revanche une augmentation de la température au delà de cette valeur cause une chute dans l'adsorption, ce phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, s'appelle la désorption [12].

F) Effet du pH

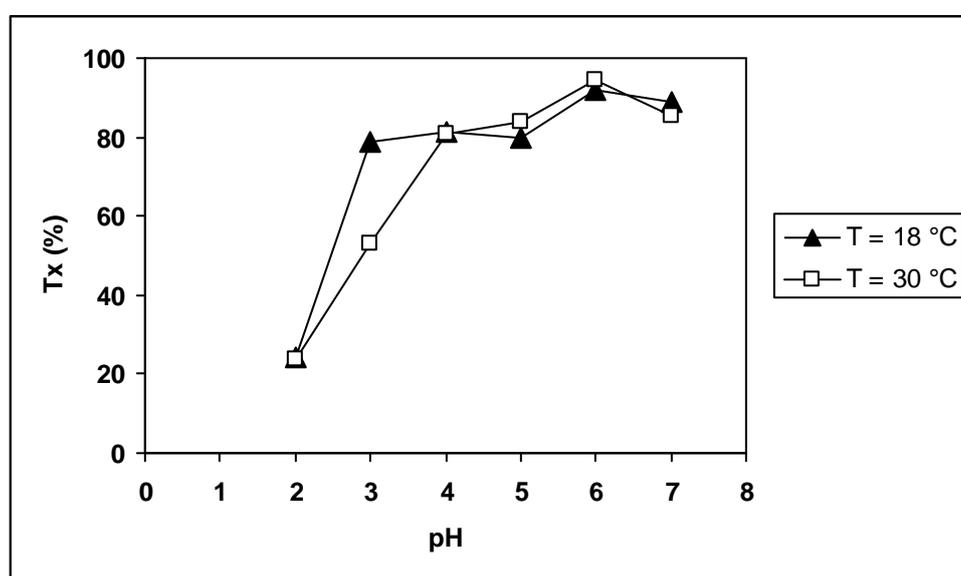


Figure IV.17 : Effet de pH sur l'adsorption des ions de plomb.
 $[Pb^{+2}]_0 = 100 \text{ ppm}$, masse d'adsorbant = 0,7g, $V_{Pb(NO_3)_2} = 75 \text{ mL}$, vitesse d'agitation = 500 tr/min, temps de contact = 3 heures.

L'élimination des ions de plomb par adsorption dépend grandement du pH c'est pourquoi l'influence de ce paramètre a été examinée en détail.

Au cours de l'étude expérimentale, le pH a été varié de 2 à 7. Les résultats montrent que quelle que soit la valeur de ce paramètre, une influence sur la capacité de rétention est décelée. Les résultats obtenus pour les différentes valeurs de pH sont comme suit (figure IV.17) :

- A pH fortement acide (pH=2) : l'adsorption est négligeable, elle est de l'ordre de 20%. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration des protons H^+ est élevée en solution ce qui induit leur compétition avec les cations Pb^{2+} pour les sites libres qui existent au niveau de la

surface de l'adsorbant supposée chargée négativement. Donc il y a eu une répulsion électrostatique entre les cations Pb^{2+} et la surface qui a acquis une charge positive.

- A pH=3, 4 et 5 : la concentration des protons H^+ diminue par contre celle des cations Pb^{2+} reste constante ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption jusqu'à 84%.

- A pH=6 : à ce pH, le support est très efficace pour la décontamination et les courbes d'adsorption passent à travers un maximum (~ 92% à 18 °C et ~ 95% à 30 °C).

- A pH=7 : à ce pH, le taux d'adsorption diminue car on commence à s'approcher du pH de précipitation des ions de plomb.

D'après ces résultats, le pH 6 est considéré comme un pH optimal donnant les meilleurs résultats d'adsorption des ions de plomb.

G) Effet de la force ionique

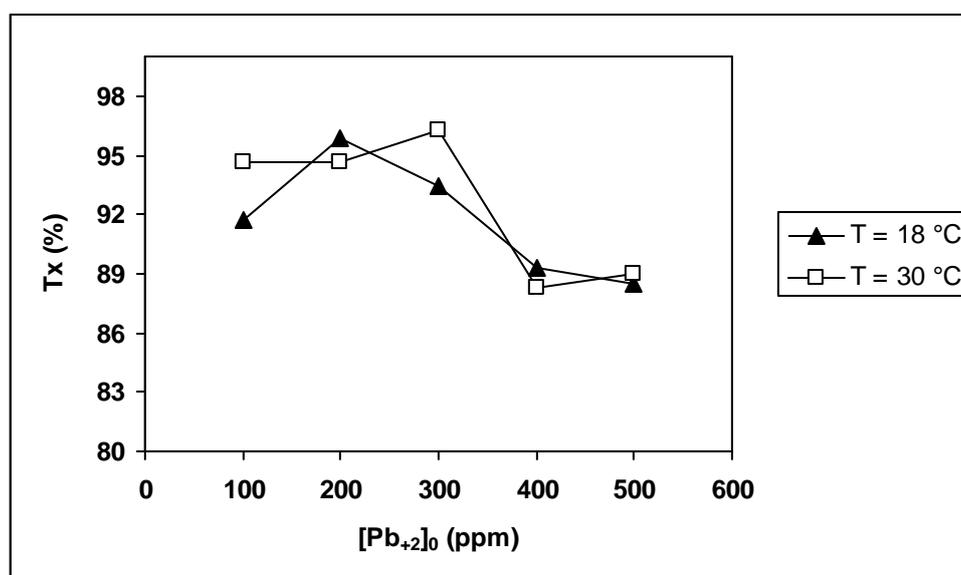


Figure IV.18 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions de plomb. Masse d'adsorbant =0,7g, $V_{Pb(NO_3)_2}$ =75 mL, vitesse d'agitation=500 tr/min, pH =6 et temps de contact=3 heures.

Le processus d'adsorption du plomb sur charbon activé est influencé par la valeur de la concentration initiale de l'espèce métallique (figure IV.18).

La capacité d'adsorption augmente pour les premières valeurs de la concentration initiale (un taux d'adsorption maximal de l'ordre de 95,81% est atteint à 18 °C pour $[Pb^{+2}]_0=200$ ppm et de l'ordre de 96,21% à 30 °C pour $[Pb^{+2}]_0=300$ ppm). Ce résultat peut être interprété par l'effet de la charge du charbon étant considérée négative. Etant donné que les ions divalents de plomb portent des charges positives et leur adsorption croît en

augmentant la force ionique de la solution ceci implique que la force d'attraction entre ces ions et la surface d'adsorbant augmente. L'origine de cette charge négative peut provenir des groupements fonctionnels négatifs existant à la surface.

Une élévation de la concentration initiale par rapport à un certain seuil i.e. augmentation de la force ionique de la solution engendre une diminution dans la capacité de rétention du charbon activé vis-à-vis des cations de plomb, ceci peut être expliqué par le fait que la présence d'un nombre important de Pb^{2+} entraîne un écrantage de la charge négative du matériau adsorbant et par conséquent une répulsion est produite entre la surface et ces cations.

IV.13. Modélisation d'adsorption

A) Modélisation des résultats d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes à température ambiante

Le tableau IV.4 récapitule les résultats d'adsorption des ions de plomb contenus à concentration de 100 ppm en solution de $Pb(NO_3)_2$. L'adsorption est effectuée à température ambiante ($18 \pm 2^\circ C$).

La modélisation de ces résultats montre que la variation du rapport X/m en fonction de la concentration à l'équilibre C_e donne une courbe (figure IV.19) de concavité tournée vers le bas ce qui la rend compatible avec l'isotherme "type L" (Langmuir normal). Ce résultat peut être expliqué par l'existence de faibles interactions latérales entre les ions de plomb du aux faibles concentrations utilisées au départ (100 ppm).

La comparaison des paramètres équationnels apparaissant dans les figures IV.20 et IV.21 représentant les modèles de Langmuir et de Freundlich, nous donne une estimation de la compatibilité de l'isotherme d'adsorption des ions de plomb de nos échantillons avec ces modèles.

Ces modèles prévoient une adsorption en monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées. Dans le cas de Langmuir, ces sites sont énergétiquement équivalents, dans le cas de Freundlich il y a coexistence de sites d'énergies différentes, distribués exponentiellement en fonction de la chaleur d'adsorption [10].

Les paramètres équationnels des deux modèles ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont rassemblés dans le tableau IV.5. La capacité maximale d'adsorption selon le modèle

de Langmuir est égale à 38,76 mg/g tandis que la pente (1/n) calculée à partir de l'équation de Freundlich est égale à 0,6777, ce qui justifie le type d'isotherme trouvé [13].

**Tableau IV.4: Résultats d'adsorption sur charbon activé issu de noyaux de dattes.
Température de travail ($18 \pm 2^\circ\text{C}$) et temps de contact 180 minutes.**

Masse de charbon (g)	C _o (ppm)	C _e (ppm)	T _x (%)	X/m (mg/g)	1/X/m (g/mg)	1/C _e (L/mg)	Log (X/m)	Log C _e
0,1	100	46,95	53,05	13,26	0,075	0,021	1,123	1,672
0,2	100	12,66	87,34	10,92	0,092	0,079	1,038	1,102
0,3	100	14,31	85,69	7,14	0,1401	0,070	0,854	1,156
0,4	100	9,12	90,88	5,68	0,176	0,110	0,754	0,960
0,5	100	10,35	89,65	4,48	0,223	0,097	0,651	1,015
0,6	100	10,85	89,15	3,71	0,270	0,092	0,569	1,035
0,7	100	7,30	92,70	3,31	0,302	0,137	0,52	0,863
0,8	100	7,30	92,70	2,90	0,345	0,137	0,462	0,863
0,9	100	7,30	92,70	2,57	0,389	0,137	0,410	0,863
1	100	7,30	92,70	2,32	0,431	0,137	0,365	0,863
1,1	100	7,30	92,70	2,11	0,474	0,137	0,324	0,863
1,2	100	7,30	92,70	1,93	0,518	0,137	0,286	0,863

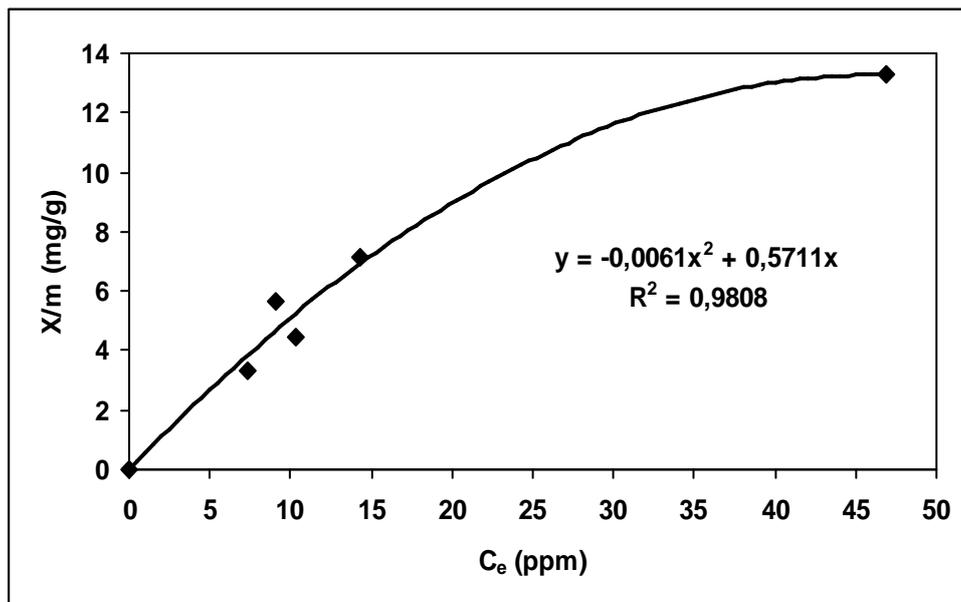


Figure IV.19 : Isotherme d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm, $V_{Pb(NO_3)_2} = 25$ mL, vitesse d'agitation = 500 tr/min, temps de contact = 3 heures, $pH = 5.64 \pm 0,2$ et température = 18 ± 2 °C

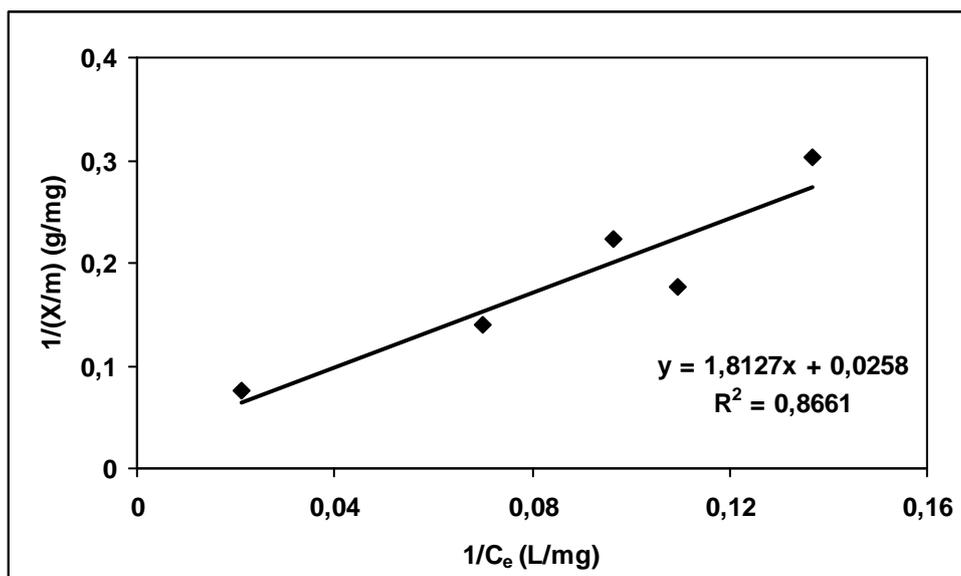


Figure IV.20 : Linéarisation du modèle de Langmuir appliquée à l'isotherme d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm, $V_{Pb(NO_3)_2} = 25$ mL, vitesse d'agitation = 500 tr/min, temps de contact = 3 heures, $pH = 5.64 \pm 0,2$ et température = 18 ± 2 °C

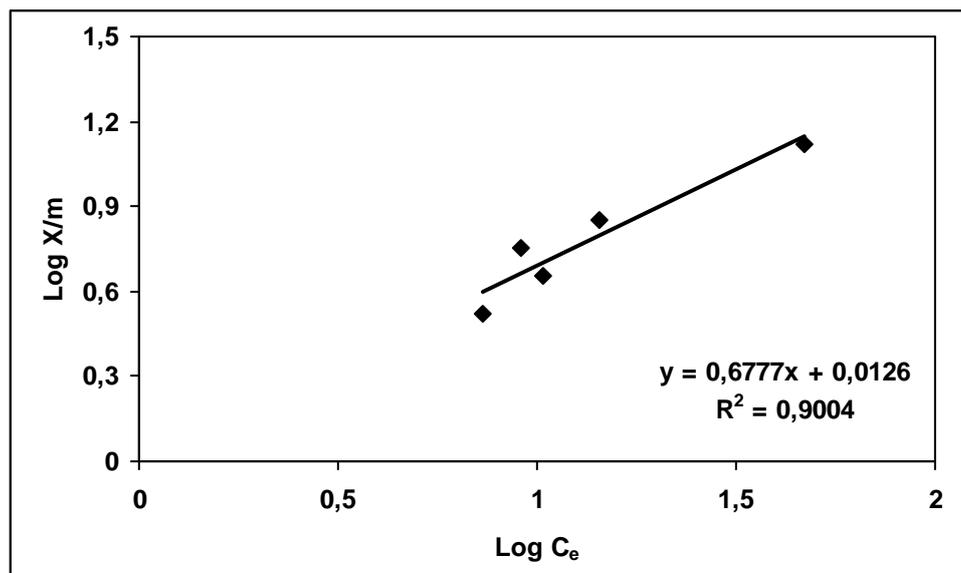


Figure IV.21 : Linéarisation du modèle de Freundlich appliquée à l'isotherme d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm, $V_{Pb(NO_3)_2} = 25$ mL, vitesse d'agitation = 500 tr/min, temps de contact = 3 heures, $pH = 5.64 \pm 0,2$ et température = 18 ± 2 °C.

Tableau IV.5 : Paramètres équationnels des modèles de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption des ions de plomb sur charbon activé issu de noyaux de dattes (température ambiante).

LANGMUIR			FRUNDLICH		
b (1/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F	1/n	R^2
0,014	38,760	0,8661	1,029	0,6777	0,9004

B) Modélisation des résultats d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes à différentes températures

La figure IV.22 regroupe toutes les isothermes établies à différentes températures; 30 °C, 40 °C, 50 °C et 60 °C pour l'adsorption des ions de plomb contenus à concentration de 100 ppm en solution de $Pb(NO_3)_2$. La modélisation des résultats obtenus a montré que les isothermes sont toujours de type L.

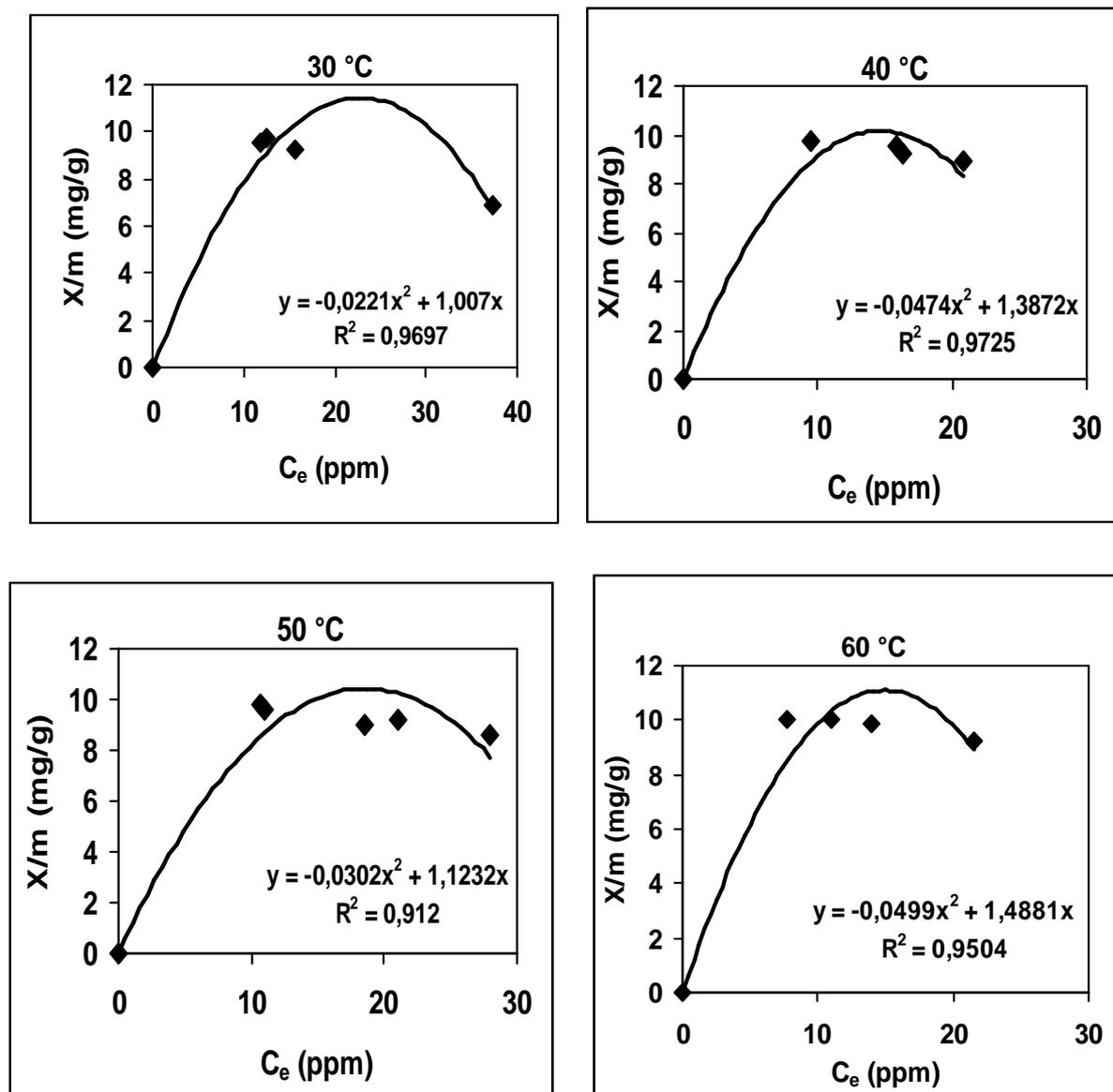


Figure IV.22 : Les isothermes d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes. Masse d'adsorbant =0,7g, $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm, $V_{Pb(NO_3)_2} = 75$ mL, vitesse d'agitation = 500 tr/min, $pH = 5.64 \pm 0,2$.

Lors de la modélisation, nous avons tenté d'appliquer les équations de Freundlich et de Langmuir d'où une bonne adaptation avec le type d'isotherme trouvé (figures A.8-15: annexe). Les paramètres équationnels des deux modèles ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont rassemblés dans le tableau A.1 (annexe).

IV.14. Etude comparative entre la capacité adsorbante du charbon actif issu de noyaux de dattes et d'un charbon actif commercial

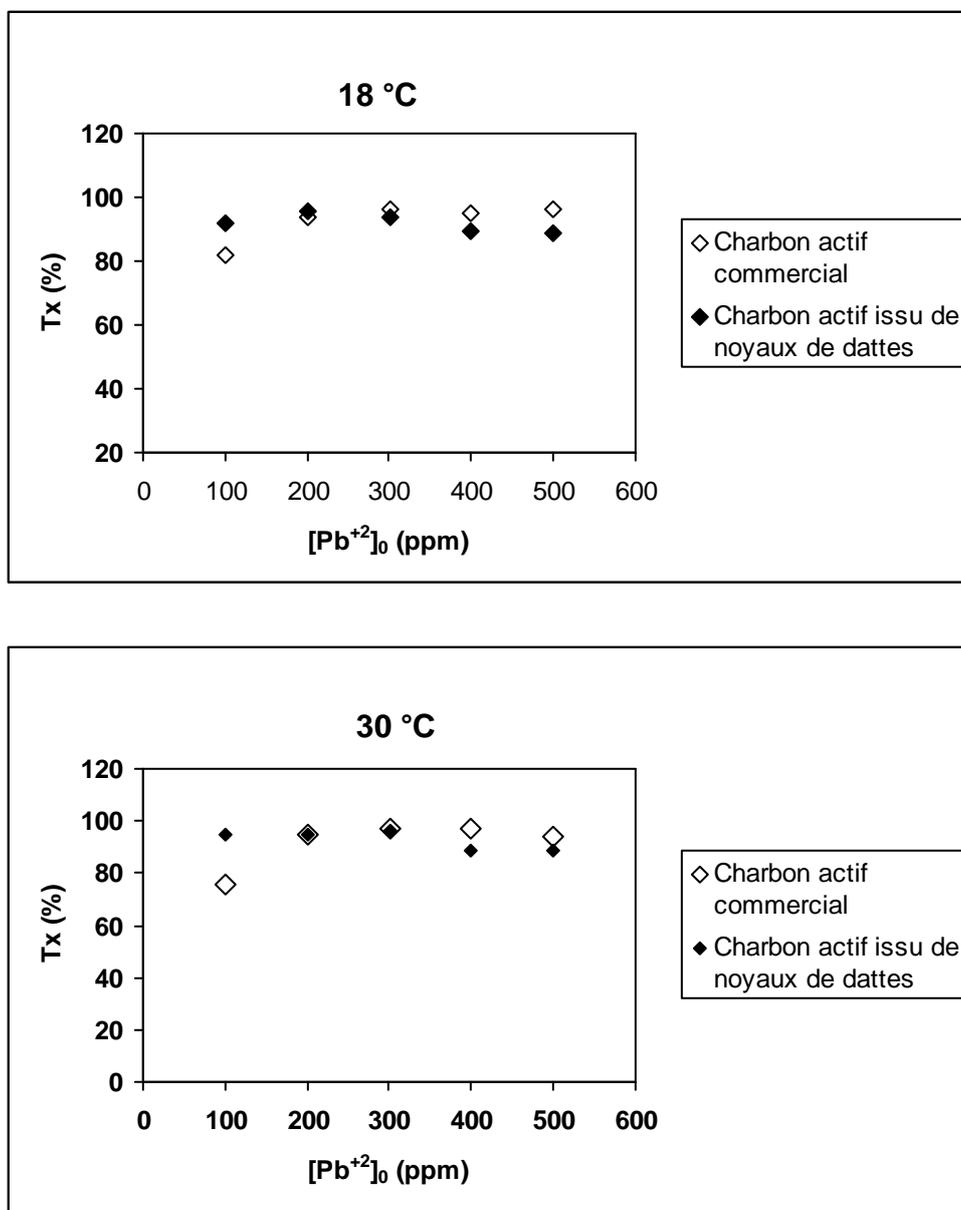


Figure IV.23 : Résultats d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif commercialisé et issu de noyaux de dattes à 18 °C et 30 °C en faisant varier la concentration initiale du métal dans la solution de nitrate de plomb. Masse d'adsorbant= 0,7g, $V_{Pb(NO_3)_2}$ = 75 mL, vitesse d'agitation= 500 tr/min, temps de contact= 3 heures et pH= 6.

La capacité d'adsorption a été testée en présence de deux charbons; actif issu de noyaux de dattes et actif commercialisé en poudre; avec l'impact de l'augmentation de la concentration initiale des ions de plomb dans la solution à traiter. Les essais ont été effectués aux conditions optimales établies et à deux températures; une température ambiante 18 °C et aussi à celle considérée optimale 30 °C (figure IV.23).

Au regard de ces résultats, le charbon actif fabriqué à partir de noyaux de dattes a montré une efficacité aussi bonne que celle du charbon commercialisé sur toute la gamme de concentration étudiée. Il faut de même noter qu'à concentration de 100 ppm, les taux d'adsorption sur charbon issu de noyaux de dattes sont meilleurs que ceux du charbon commercialisé (une différence estimée à 11% à température de 18 °C et à environ 20% à 30 °C). En effet les noyaux de dattes constituent une source magnifique pour la production d'un charbon actif efficace pour l'élimination des métaux lourds.

IV.15. Résultats d'adsorption des ions de plomb en présence d'autres ions

En examinant l'évolution de la capacité d'adsorption du charbon actif préparé à base de noyaux de dattes vis-à-vis des ions de plomb en présence d'autres éléments métalliques en solution à concentrations équimassiques (figure IV.24), nous avons constaté:

A) à température ambiante (18 °C), l'impact est plus marqué à concentration de 100 ppm notamment en présence des ions Cu^{+2} où le taux d'adsorption des ions Pb^{+2} a chuté à environ 27% et aussi en présence du mélange renfermant tous les ions; Co^{+2} , Cu^{+2} et Zn^{+2} ; où la diminution est au alentour de 18%. Tandis que pour toutes les concentrations étudiées il n'a pas eu une chute remarquable excepte dans le cas des ions Co^{+2} où la rétention des ions de plomb a baissé entre 300 ppm et 500 ppm, la chute la plus significative obtenue était de l'ordre de 41%.

Etant donné que tous les ions métalliques étudiés sont bivalents nous pouvons pencher pour expliquer ces résultats sur le facteur stérique. A température ambiante le plomb est affecté par la présence d'autres éléments cela est du probablement par le fait que ces derniers sont moins volumineux (le rayon ionique du plomb est le plus élevé : $r_{\text{Pb}^{+2}} = 119 \text{ pm}$ [14]) et par conséquent ils peuvent accéder plus aisément aux sites actifs du matériau adsorbant ce qui fait diminuer son pouvoir adsorbant envers les ions plomb. En revanche, la chute remarquable dans le taux d'adsorption du plomb en présence du cobalt à force ionique élevée de solution (concentration équimassique variant de 300 à 500 ppm) peut être expliquée par une bonne

sélectivité du matériau vis-à-vis les ions cobalt qui sont les moins encombrants ($r_{Co^{+2}} = 65$ pm [14])

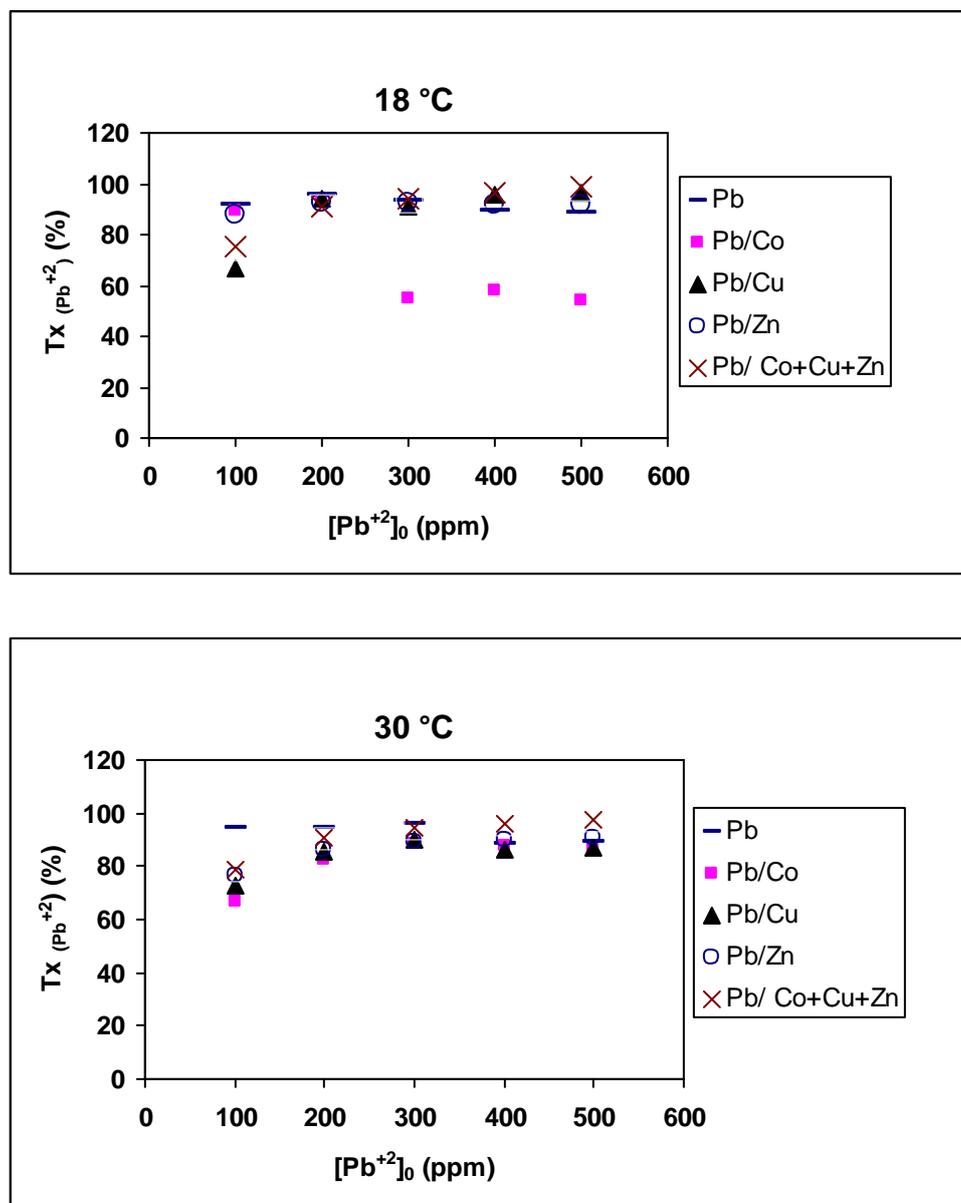


Figure IV.24: Influence de la présence d'autres ions métalliques sur l'adsorption des ions de plomb par charbon actif issu de noyaux de dattes à 18 °C et 30 °C à concentrations équimassiques en solution. Masse d'adsorbant = 0,7g, $V_{Pb(NO_3)_2} = 75$ mL, vitesse d'agitation = 500 tr/min, temps de contact = 3 heures et pH = 6.

B) à température optimale (30 °C), l'impact est négligeable sur toute la gamme de concentration étudiée sauf à 100 ppm où la rétention des ions Pb^{+2} a chuté quelque soit l'élément présent en solution et la chute est plus considérable en présence des ions Co^{+2} (diminution d'environ 30%). L'explication qu'on peut attribuer à ce phénomène c'est que à

faible force ionique de solution c'est le facteur stérique qui gouverne et les ions plomb deviennent moins retenus par l'adsorbant en présence des autres ions vu qu'ils sont les plus grands en taille. Par contre à force ionique élevée de solution la rétention du plomb n'est pas affectée ceci peut être expliqué par la diffusivité du plomb qui est la plus considérable en comparant avec les autres éléments ($D_{Pb+2} = 0,945 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_{Co+2} = 0,732 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_{Cu+2} = 0,714 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_{Zn+2} = 0,703 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ [15]).

IV.16. Conclusion

Le charbon actif préparé à l'origine de noyaux de dattes est un bon candidat aussi efficace que le charbon commercialisé pour l'élimination des ions plomb contenus seuls en solution ou en mélange avec d'autres éléments métalliques. L'optimisation des conditions opératoires constitue un facteur important pour l'amélioration du pouvoir adsorbant du charbon.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Bouranene, Extraction des métaux lourds par membranes liquides émulsionnées / application: cobalt et plomb, Thèse de Magister en Génie Chimique, Université de Badji-Mokhtar. Annaba. (2000).
- [2] G. Rodier, L'analyse de l'eau: eaux Naturelle, eaux résiduaires"mer" sixième édition. 1978.
- [3] F. Roussac, A. Roussac, Analyses chimique, méthode et technique instrumentales modernes, Edition Masson. (1994).
- [4] B. M. Groy, techniques de l'ingénieur, spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible 1978.
- [5] D. R. Browing, Methodes Spectroscopique, Edition Masson cie. (1974).
- [6] S. Bouranene, P. Fievet, A. Szymczyk, M. E. H. Samar, A. Vidonne, Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane, J. Membr. Sci. 325 (2008) 150-157.
- [7] S. Bouranene, M. E. H. Samar, A. Abbaci, Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant membrane emulsion, Acta Chim. Slov. 50 (2003) 663–675.
- [8] S. Bouranene, P. Fievet, A. Szymczyk, Investigating nanofiltration of multi-ionic solutions using the steric, electric and dielectric exclusion model, Chem. Eng. Sci. 64 (2009) 3789-3798
- [9] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, M. Cherifi, Valorisation d'un résidu naturel lignocellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes, Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen. (2007) 187 – 192
- [10] M. L. Sekirifa, M. Hadj -Mahammed, Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issue de noyau de dattes et un charbon actif commercial, Laboratoire d'analyses physico-chimiques Université de Ouargla, Algérie. 23 (2005) 55-59.
- [11] S. Bouranene, Le Charbon Actif, document HYDROSID, Société Algérienne de Traitement des eaux, Annaba. Algérie. (2002).

[12] J. Omlin, L. Chesaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Mémoire de Master 2, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Suisse. (2010).

[13] M. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de l'université de Neuchâtel. Suisse. (2002).

[14] <http://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/chimiques/rayon-ionique>.

[15] Petr Vanýsek, ionic conductivity and diffusion at infinite dilution © 2000 by CRC PRESS LLC.

L'étude réalisée dans ce travail concerne la carbonisation d'un matériau d'origine végétale dure; les noyaux de dattes; pour le transformer en charbon, puis l'utiliser pour l'adsorption des métaux lourds notamment le plomb.

De ce fait, la partie expérimentale a englobé les étapes suivantes:

- dosage des métaux lourds par spectrophotométrie UV-Visible après avoir les complexer par l'EDTA en milieu basique.
- broyage des noyaux de dattes puis tamisage.
- carbonisation du broyat obtenu à 800°C pendant 1 heure et ensuite activation par l'acide nitrique 10N pendant 24 heures.
- Caractérisation des trois types de charbon préparés à partir de noyaux de dattes : brut, carbonisé et activé.
- Adsorption des cations métalliques (Pb^{+2}) sur les différents types de charbon préparés.
- Optimisation des conditions opératoires à savoir : temps de contact, masse du solide, rapport (volume du liquide / masse du solide), vitesse d'agitation, température, pH et concentration initiale du métal pour l'amélioration du pouvoir adsorbant du charbon actif.
- Comparaison de la capacité adsorbante entre charbon actif commercialisé et actif issu de noyaux de dattes.
- Adsorption des ions de plomb en présence d'autres ions : cobalt, cuivre et zinc.

L'ensemble de conclusions qu'on peut tirer est :

- ✓ Le dosage du plomb peut être maîtrisé en combinant entre la complexation et la spectrophotométrie UV-Visible ce qui permet de le détecter à faible concentration en solution et même en présence d'autres éléments.
- ✓ La carbonisation et l'activation rendent le broyat issu des noyaux de dattes plus fin et même affectent son pH, son humidité et sa densité apparente.

- ✓ En testant l'efficacité d'adsorption des trois types de charbon étudiés vis-à-vis des ions plomb, nous avons trouvé que les meilleurs rendements ont été donnés par le charbon activé (90,5%) alors que sur charbon carbonisé (81,7%) et sur charbon brut (70%); ces rendements sont obtenus pour une masse de 0,5 g d'adsorbant et une concentration initiale de 100 ppm de Pb^{+2}). Ces résultats paraissent très en accord avec la littérature.
- ✓ L'optimisation des paramètres opératoires nous a emmené à éliminer à 96% les cations de Pb^{+2} contenus à concentration initiale égale à 300 ppm dans un volume de 75 mL de nitrate de plomb, sur une masse de charbon actif issu de noyaux de dattes équivalente à 0,7 g et sous une température de 30 °C à pH 6. La vitesse d'agitation est de l'ordre de 500 tr/min tandis que le temps de contact vaut 3 heures.
- ✓ Les isothermes d'adsorption des ions de plomb sur le charbon actif préparé à l'origine des noyaux de dattes; sont de "type L" et sont bien décrites par les modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich.
- ✓ Le charbon actif fabriqué à partir de noyaux de dattes est d'une efficacité aussi bonne que celle du charbon commercialisé, à concentration égale à 100 ppm de plomb et à température ambiante (18 ± 2 °C), les taux d'adsorption effectués sont : 91,71% en présence de charbon préparé à base des noyaux et 81,65% en présence de charbon commercialisé i.e. une différence de 11%.
- ✓ L'adsorption des ions plomb est affectée par la présence d'autres éléments métalliques en solution. Dans ce cas, le phénomène régissant est assez compliqué étant donné la complexité des facteurs mis en jeu à savoir; la force ionique, les effets électriques, stériques et hydrodynamiques...

Les noyaux de dattes forme un résidu naturel non coûteux représentant aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux usées. En effet, il est possible de les utiliser comme des adsorbants moins onéreux et très efficaces pour l'élimination des métaux lourds après leur carbonisation et activation dans des conditions optimales bien définies.

Notre contribution ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des déchets végétaux à savoir noyaux de dattes ou autres en les exploitant dans le domaine d'épuration des eaux usées par le procédé d'adsorption étant donné que ce dernier est très utile pour minimiser le degré de pollution et aussi dans la purification des effluents industriels et de protection de l'environnement d'une manière générale.



Figure A.1 : Photos du four à moufle ANABERTHERM MO@EL L9/11B17On.



Figure A.2 : Photos du spectrophotomètre UV-Visible (JENWAY 6705UV/VIS ABALYAE).

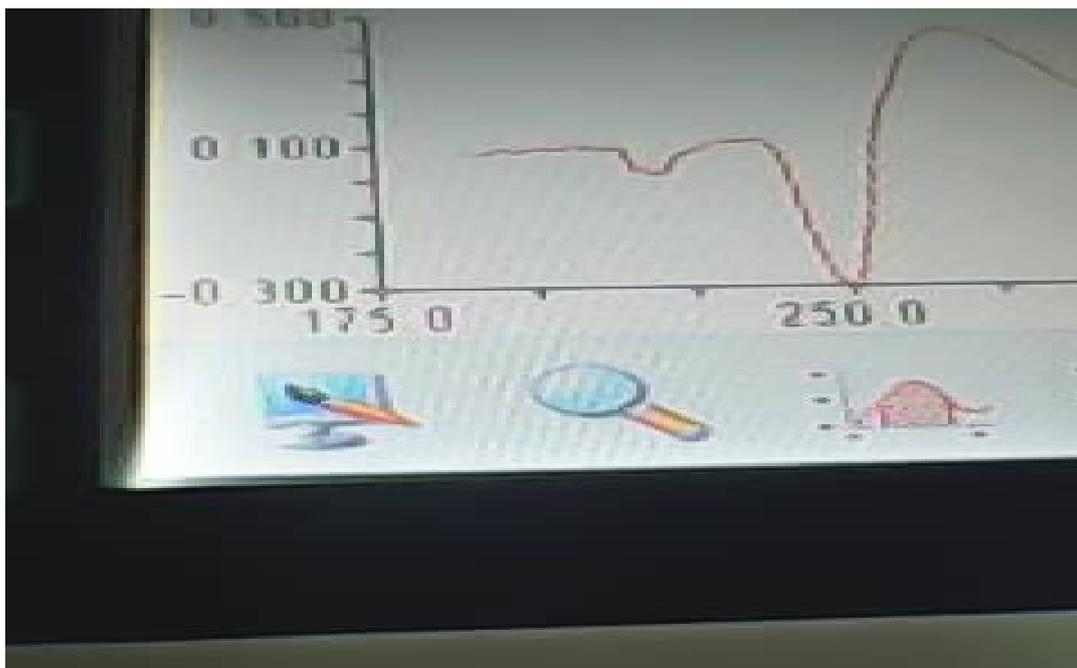


Figure A.3 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{Cu-EDTA}]^{2+}$ à pH 10.
Conditions de travail : $[\text{EDTA}] = 1,80 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

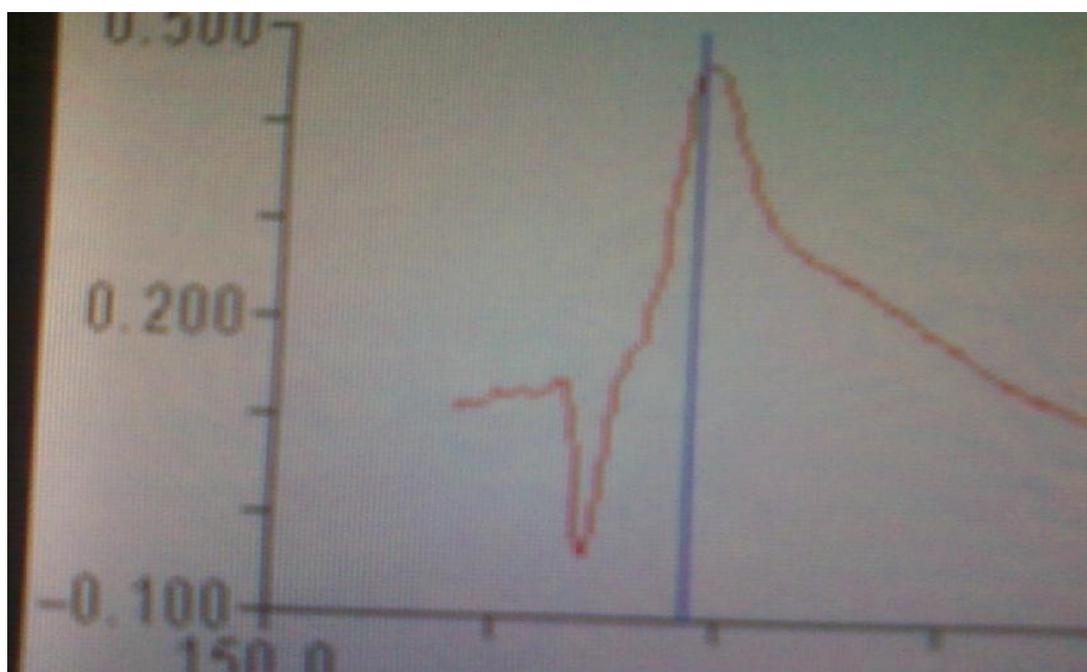
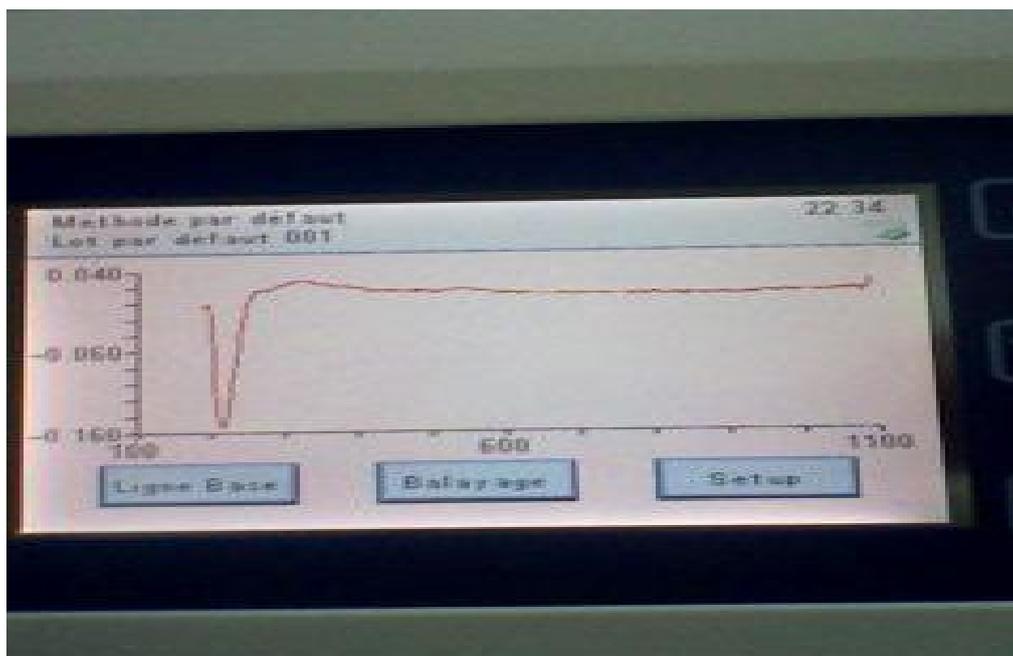
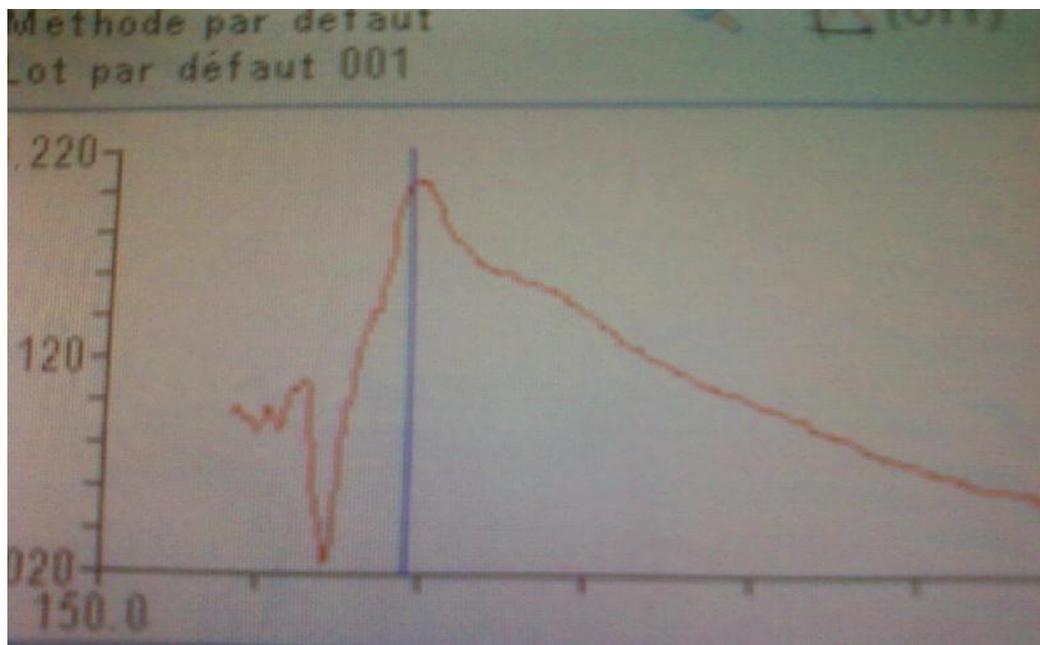


Figure A.4 : Spectre d'absorption des complexes $[\text{Pb-EDTA}]^{2+}$ et $[\text{Cu-EDTA}]^{2+}$ en mélange à pH 10.
Conditions de travail : $[\text{EDTA}] = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Pb}^{2+}] = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.



**Figure A.5 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{Zn-EDTA}]^{2+}$ à pH 10.
Conditions de travail : $[\text{EDTA}] = 1,80 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 4,57 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.**



**Figure A.6 : Spectre d'absorption des complexes $[\text{Pb-EDTA}]^{2+}$ et $[\text{Zn-EDTA}]^{2+}$ en mélange à pH 10.
Conditions de travail : $[\text{EDTA}] = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Pb}^{2+}] = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Zn}^{2+}] = 4,57 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.**

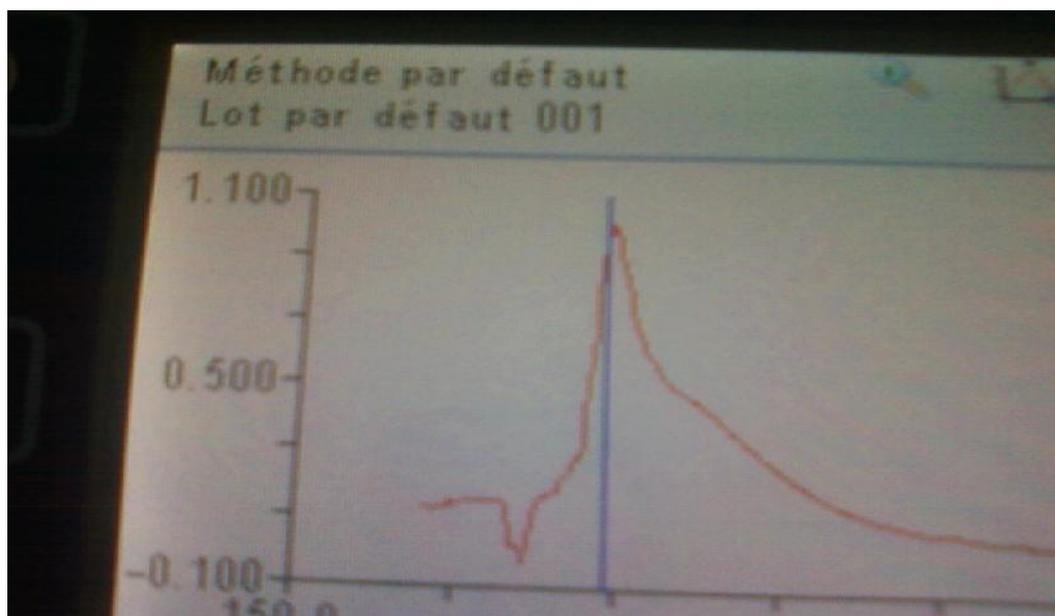


Figure A.7 : Spectre d'absorption des complexes $[Pb-EDTA]^{2+}$, $[Co-EDTA]^{2+}$, $[Cu-EDTA]^{2+}$ et $[Zn-EDTA]^{2+}$ en mélange à pH 10.

Conditions de travail : $[EDTA] = 5,56 \cdot 10^{-3} M$; $[Pb^{2+}] = 1,44 \cdot 10^{-4} M$; $[Co^{2+}] = 5,1 \cdot 10^{-4} M$; $[Cu^{2+}] = 4,7 \cdot 10^{-4} M$; $[Zn^{2+}] = 4,57 \cdot 10^{-4} M$.

[

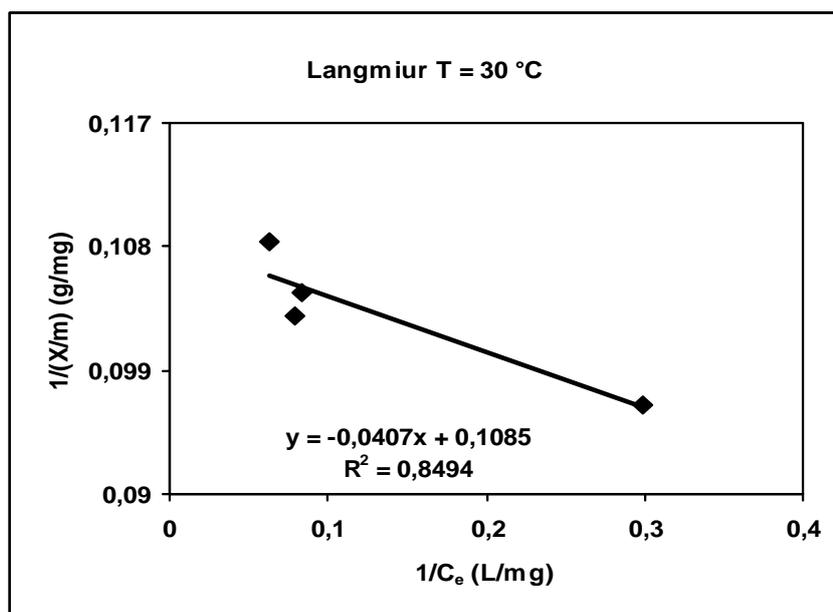


Figure A.8 : Linéarisation du modèle de Langmuir appliquée à l'isotherme d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes à température : 30 °C. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm.

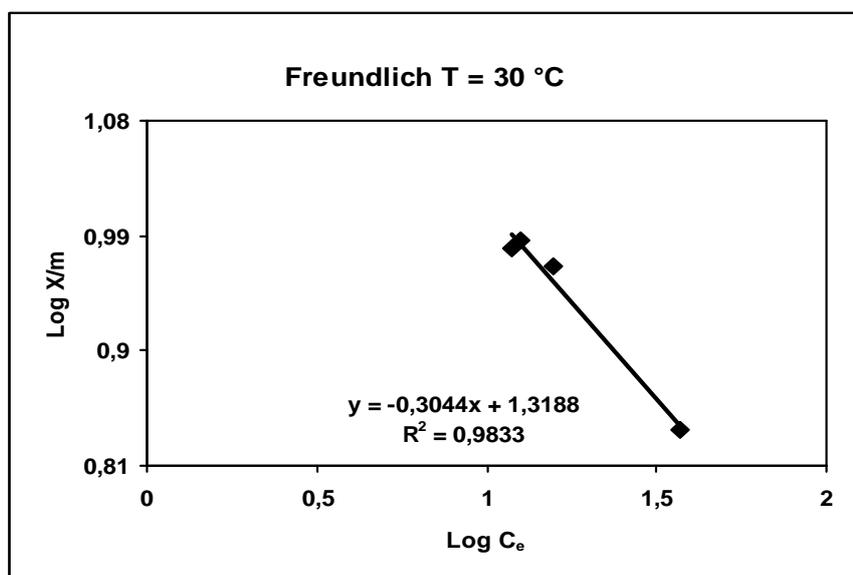


Figure A.9 : Linéarisation du modèle de Freundlich appliquée à l'isotherme d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes à température : 30 °C. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm.

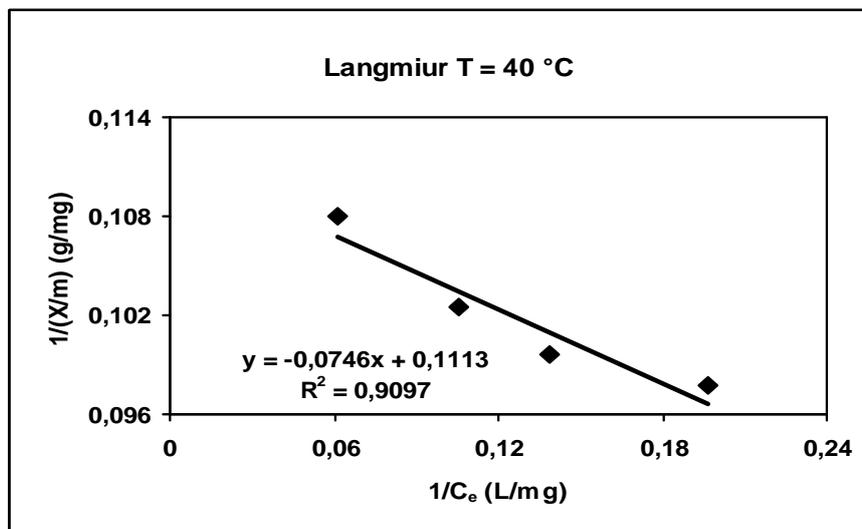


Figure A.10 : Linéarisation du modèle de Langmuir appliquée à l'isotherme d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes à température : 40 °C. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm.

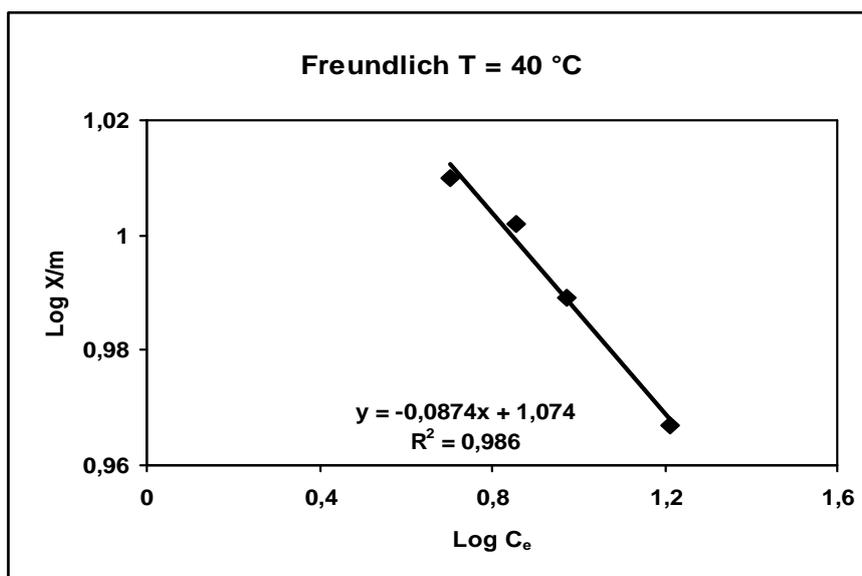


Figure A.11 : Linéarisation du modèle de Freundlich appliquée à l'isotherme d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes à température : 40 °C. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm.

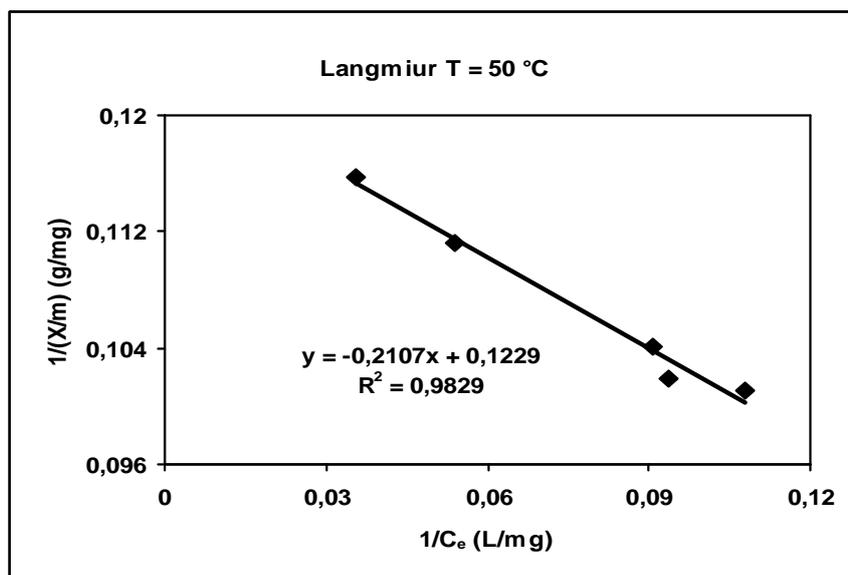


Figure A.12 : Linéarisation du modèle de Langmuir appliquée à l'isotherme d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes à température : 50 °C. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm.

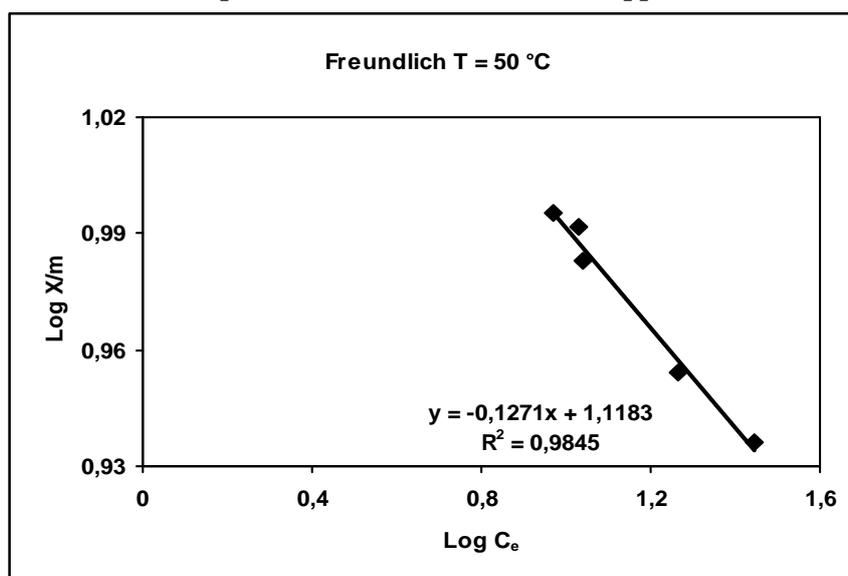


Figure A.13 : Linéarisation du modèle de Freundlich appliquée à l'isotherme d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes à température : 50 °C. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm.

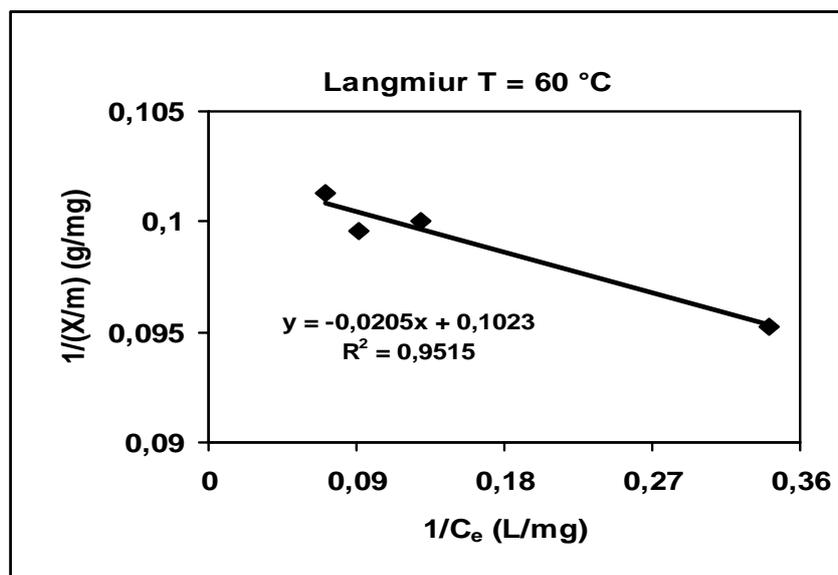


Figure A.14 : Linéarisation du modèle de Langmuir appliquée à l'isotherme d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes à température : 60 °C. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm.

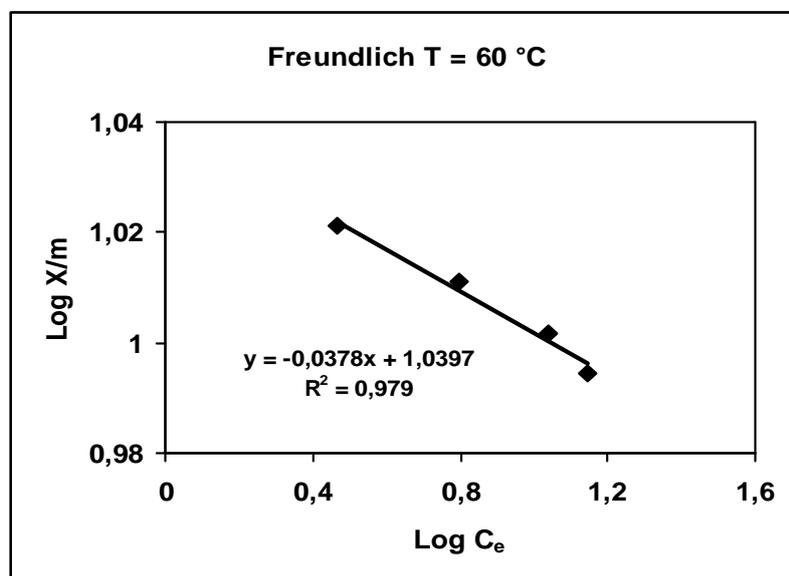


Figure A.15 : Linéarisation du modèle de Freundlich appliquée à l'isotherme d'adsorption des ions de plomb sur charbon actif issu de noyaux de dattes à température : 60 °C. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm.

Tableau A.1 : Paramètres équationnels des modèles de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption des ions de plomb sur charbon activé issu de noyaux de dattes. $[Pb^{+2}]_0 = 100$ ppm.

	LANGMUIR			FRUNDLICH		
	b (1/mg)	q_m (mg/g)	R²	K_F	1/n	R²
T =30 °C	-2,666	9,217	0,8494	20,835	-0,3044	0,9833
T =40 °C	-1,492	8,985	0,9097	11,858	-0,0874	0,986
T =50 °C	-0,583	8,137	0,9829	13,131	-0,1271	0,9845
T =60 °C	-4,990	9,775	0,9515	10,957	-0,0378	0,979