

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université 20 août 1955-Skikda

جامعة 20 أوت 1955

Faculté de Technologie

كلية التكنولوجيا

Département: Péetrochimie et génie des procédés

قسم: البتروكيميا و هندسة الطرائق

Ref : D012119008D



Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat

Spécialité: Génie Chimique

Option: Matériaux et Environnement

**Utilisation de nouveaux biosorbants pour la décontamination
des eaux chargées en chrome.**

Présentée par :

Mme Karima DERDOUR

Membres de Jury:

Président	Mme Emna ZOUAOUI	Professeur	Université 20 août 1955-Skikda
Encadreur	Mr. Med Salah MEDJRAM	Professeur	Université 20 août 1955-Skikda
Co- Encadreur	Mme Chafia BOUCHELTA	Professeur	Université 20 août 1955-Skikda
Examineurs	Mr. Abdalhak GHEID	Professeur	Université Med Cherif Messadia Souk Ahras
	Mme Zoubida MARSJA	MCA	Université 20 août 1955-Skikda
	Mr.Nabil BOUGDAH	MCA	Université 20 août 1955-Skikda

Année universitaire 2018/2019

Résumé

L'objectif de cette étude est la valorisation d'un résidu naturel lignocellulosique «les coquilles de noix» pour l'élimination du Cr(VI) des eaux. Ce matériau a été activé physiquement par la vapeur d'eau sous atmosphère inerte (N₂) à 900 °C pendant 1h, puis utilisé comme support pour les oxydes de fer, déposés par la méthode de précipitation. Afin d'améliorer les caractéristiques du matériau fonctionnalisé, les différentes conditions de sa préparation ont été optimisées, à savoir le taux d'imprégnation et les conditions de calcination (température et temps). L'adsorption du chrome hexavalent Cr(VI) en utilisant le matériau préparé dans les conditions optimales (Fe-CACN), comme adsorbant et catalyseur à la fois a été étudiée sous différentes conditions opératoires : masse de l'adsorbant, température du milieu, et pH de la solution. Différentes méthodes de caractérisation tel que l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été employées pour évaluer la structure des matériaux préparés. Les résultats ont montré une capacité d'adsorption plus élevée et une cinétique plus rapide après imprégnation du charbon actif de coquille de noix par 5% de fer, et calcination sous flux d'azote à 400 °C pendant 2 h. Le phénomène d'adsorption des ions chrome sur ce matériau (Fe5-CACN) obéi mieux au modèle de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale de 30 mg/g à pH 2.0, alors que la cinétique d'adsorption assez rapide est de type pseudo-premier ordre.

Mots clés : Coquilles de noix, Charbon actif, Charbon actif fonctionnalisé, Méthode de précipitation, Adsorption, Cinétique, Chrome hexavalent.

Abstract

The objective of this study is the valorization of a lignocellulosic natural residue «the walnut shell » and its application for Cr (VI) adsorption. This material was physically activated by water vapor under an inert atmosphere (N₂) at 900 °C for 1 h, and then it was used as a support material for the iron oxides by the precipitation method. In order to improve the characteristics of the functionalized material, the different conditions of its preparation have been optimized, namely the impregnation rate and the calcination conditions (temperature and time). The adsorption of hexavalent chromium Cr (VI) using Fe-AWS as adsorbent and catalyst was studied under different adsorption conditions. The parameters studied were adsorbent dose, temperature of the medium, and pH of the solution. Different methods of analysis have been used for the characterization of activated and functionalized carbon, namely thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM). Results showed that higher adsorption capacity and fast kinetics was obtained when the activated walnut shell was impregnated with iron at 5% and calcined under nitrogen flow at 400 °C for 2h. The better fit is obtained with the Langmuir model with a maximum adsorption capacity of 30 mg/g, at pH 2.0. The adsorption isotherms system is better described by the pseudo-first -order kinetic model.

Keywords: Walnut shell, Activated carbon, Functionalized carbon, Precipitation method, Adsorption, Kinetic, Hexavalent chromium.

الملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تمييز البقايا اللينوسيلوليزية الطبيعية " قشور الجوز" واستخدامها لإزالة أيونات الكروم سداسي من المياه. تم تنشيط هذه المادة فيزيائيا بواسطة بخار الماء تحت تدفق غاز خامل (N_2) عند 900 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة ، ثم استخدمت لأكسيدات الحديد كدعم ، بواسطة طريقة الترسيب .من أجل تحسين خصائص المادة الوظيفية ، تم تحسين الظروف المختلفة لإعدادها ، وهي معدل الترسيب وظروف التكليل (درجة الحرارة والوقت). تمت دراسة امتزاز الكروم سداسي التكافؤ باستخدام Fe-CACN كمتز ومحفز تحت ظروف امتزاز مختلفة : ، كتلة الممتز ،درجة حرارة الوسط ، ودرجة حموضة المحلول. من اجل تحديد مميزات هذه المواد المحضرة استعملنا تقنيات مختلفة : FTIR , MEB , ATD/ATG .أظهرت النتائج قدرة امتصاص أعلى وحركية أسرع بعد تشريب الكربون المنشط لقسرة الجوز ب 5 % من الحديد ، ثم تكليله تحت تدفق النيتروجين عند 400 درجة مئوية لمدة ساعتين. نموذج (Langmuir) لانجمير هو الافضل لتفسير ظاهرة امتزاز أيونات الكروم على هذه المادة (Fe5-CACN) مع قدرة امتزاز تصل إلى 30 ملغ / غ ، عند الرقم الهيدروجيني 2.0 ، في حين أن حركية الامتزاز فهي سريعة من الدرجة الثانية.

الكلمات المفتاحية : قشور الجوز ، الكربون المنشط ، الفحم الوظيفي ، طريقة الترسيب ، الامتزاز ،حركية ، الكروم سداسي التكافؤ.

Dédicaces

*A mes adorables et agréables parents, mon
guide dans ma vie, le symbole de tendresse
ma chère mère, et mon généreux père.*

A mon autre moitié et mon soutien, mon mari Mourad

Au prunelle de mes yeux, mon ange Mohamed Louai

A mes aimables sœurs Fatima zohra et nedjoud

A mon neveu Bahaâ eddine et mes nièces Alaâ et Israâ

A mon beau-frère Abd Elkarim

A toutes mes amies et collègues

A tous ceux qui me sont chers

Je dédie cette modeste thèse

REMERCIEMENTS

Le travail exposé dans cette thèse a été réalisé au laboratoire de Génie Chimique et Environnement de Skikda (LGCES), de l'université 20 août 1955-Skikda, en collaboration avec le Laboratoire de Chimie et Physique - Approche Multi-échelle des Milieux Complexes (LCP-A2MC), université de Lorraine, Metz, en France.

Je saisis cette occasion pour remercier vivement monsieur le Professeur **MEDJRAM Mohamed Salah**, directeur du Laboratoire (LGCES), à l'université de Skikda, pour l'intérêt qu'il a manifesté au cours de la réalisation de ce travail. Je suis très honorée qu'il accepte de m'encadrer. Je tiens à lui témoigner ici ma respectueuse reconnaissance et ma très haute considération.

Je tiens très sincèrement à remercier mon enseignante, et co-encadreur de ma thèse Madame **BOUCHELTA Chafia**, professeur à l'université de Skikda, sans ses encouragements et son aide je ne serais jamais arrivée à ce stade de ma formation. Elle a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Monsieur **MAGRI Pierre**, ingénieur de recherches au (LCP-A2MC) pour avoir accepté de m'accueillir au sein de son équipe durant mon stage de courte durée, et pour son aide précieuse.

Mes remerciements à madame la présidente de jury **ZOUAOUI Emna**, professeur à l'université de Skikda, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le Jury de ma soutenance de doctorat. Je tiens à remercier aussi tous les membres de jury Madame **MARSA Zoubida**, maître de conférence A à l'université de Skikda, Monsieur **GHEID Abdalhak**, professeur à l'université de Souk-Ahras, et Monsieur **BOUGDAH Nabil**, maître de conférence A à l'université de Skikda, pour avoir acceptés d'être examinateurs et pour l'honneur qu'ils me font en participant à ce jury.

J'adresse mes remerciements et ma reconnaissance à toute l'équipe du laboratoire de recherche (LGCES).

Je tiens à remercier aussi tous les ingénieurs de laboratoires du département pétrochimie et génie des procédés et du hall de technologie.

Table des matières

Introduction générale..... 1
 Références bibliographiques..... 4

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I: Traitement des eaux polluées par les métaux lourds

I.1. Introduction..... 7
 I.2. La pollution de l'eau par les métaux lourds..... 7
 I.3. Généralités sur les métaux lourds 7
 I.3.1. Définition 7
 I.3.2. Les Sources de pollution par les métaux lourds..... 8
 I.3.2.1. Sources d'origine naturelle 8
 I.3.2.1a. Les gisements de métaux lourds 8
 I.3.2.1b. Le passage du minerai au contaminant 8
 I.3.2.2. Sources d'origine anthropique 9
 I.3.3. Toxicité des métaux lourds 10
 I.3.4. Normes et réglementations 10
 I.4. Généralités sur le chrome..... 11
 I.4.1. Historique..... 11
 I.4.2. Abondance du chrome dans la nature 12
 I.4.3. Applications industrielles du chrome..... 12
 I.4.4. Toxicité du chrome 13
 I.4.5. Doses létales..... 13
 I.4.6. Effets du Chrome sur l'homme 13
 I.4.7. Effet du Chrome sur les organismes vivants aquatiques 14
 I.4.8. Effet du Chrome sur le sol et les végétaux..... 14
 I.4.9. Propriétés physico-chimiques du chrome 14
 I.5. Procédés conventionnels de traitement des eaux chargées en ions métalliques 15
 I.5.1. La précipitation chimique 16
 I.5.2. L'échange d'ions..... 16
 I.5.3. Procédés membranaires 17

I.5.3.1. L'osmose inverse	17
I.5.3.2. L'ultrafiltration	17
I.5.3.3. La nanofiltration.....	18
I.5.3.4. L'électrodialyse.....	18
I.5.4. La Coagulation -floculation	19
I.5.5. La flottation.....	19
I.5.6. Méthodes électrochimiques	19
I.5.7. L'adsorption.....	20
I.6. Principaux avantages et inconvénients des procédés de traitement des eaux	20
I.7. Conclusion	21
Références bibliographiques	22

Chapitre II: Généralités sur le phénomène d'adsorption

II.1. Introduction	27
II.2. Définition et description générale de l'adsorption	27
II.3. Types d'adsorption	27
II.3.1. L'adsorption physique.....	27
II.3.2. L'adsorption chimique.....	28
II.4. Description du mécanisme d'adsorption	28
II.5. Les facteurs influençant l'adsorption	29
II.5.1. Nature de l'adsorbant	29
II.5.2. La nature de l'adsorbat	30
II.5.3. pH du milieu	30
II.5.4. La polarité.....	30
II.5.5. La température	31
II.5.6. Cas des mélanges : Notion de compétition.....	31
II.6. L'adsorption en mode statique.....	31
II.7. Classification des isothermes d'adsorption	32
II.8. Modélisation des isothermes d'adsorption	34
II.8.1. Modèle de Langmuir	35
II.8.2. Modèle de Freundlich.....	36
II.9. Modèles cinétiques d'adsorption	36
II.9.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	37

II.9.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre	37
II.10. Les principaux adsorbants	37
II.10.1. Charbons actifs	38
II.10.2. Les zéolithes	38
II.10.3. Les gels de silice.....	38
II.10.4. Les argiles.....	38
II.10.5. Les alumines activées	39
II.10.6. Les adsorbants à base de polymères	39
II.11. Critères de sélection pour les adsorbants.....	39
II.12. Conclusion	40
Références bibliographiques	41

Chapitre III: Donnés bibliographiques sur la biomasse et les charbons actifs

III.1. Introduction	43
III.2. La biomasse.....	43
III.2.1. Définition	43
III.2.2. Composition élémentaire de la biomasse	43
III.2.3. principaux composants de la biomasse lignocellulosique.....	44
III.3. Transformation d'un matériau végétal en charbon actif	46
III.3.1. Le charbon actif comme adsorbant	46
III.3.2. Propriétés physico-chimiques des charbons actifs	47
III.3.2.1. Microstructure des charbons actifs.....	47
III.3.2.2. Porosité des charbons actifs	47
III.3.2.3. Les mécanismes d'adsorption des polluants sur le charbon actif.....	48
III.3.3. Paramètres influents sur la capacité d'adsorption des charbons actifs.....	48
III.3.4. Voies de fabrication des charbons actifs	49
III.3.4.1. La pyrolyse.....	49
III.3.4.2. L'activation	49
a) L'activation physique.....	50
b) L'activation chimique	50
III.4. Modification des matériaux carbonés.....	51
III.4.1. L'oxygénation	51
III.4.2. L'imprégnation	51

III.4.2.1. Les métaux de transition	52
III.4.2.2. Métaux de transition incorporés sur le charbon actif	52
III.5. Résultats d'études critiques des travaux réalisés sur l'adsorption du Cr(VI).....	53
III.6. Conclusion.....	54
Références bibliographiques	56

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV: Synthèse et caractérisations des coquilles de noix, des charbons actifs et des charbons actifs fonctionnalisés

IV.1. Introduction	61
IV.2. Caractérisations physico-chimique et structurale du biomatériau étudié.....	61
IV.2.1. Origine du matériau utilisé.....	61
IV.2.2. Composition chimique de la matière première	62
IV.2.3. Caractérisation physique du biomatériau	62
IV.2.3.1. Détermination du pH.....	62
IV.2.3.3. Teneur en cendre	63
IV.2.4. Caractérisation structurale du biomatériau	64
IV.2.4.1. Analyse thermique différentielle et Analyse thermique gravimétrique (ATD-ATG)	64
IV.2.4.2. Microscopie électronique à balayage	66
IV.2.4.3. Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	67
IV.3. Préparation et caractérisation du charbon actif	69
IV.3.1. Synthèse du charbon actif à base de coquilles de noix	69
IV.3.1.1. Traitements préliminaires	69
IV.3.1.2. Traitement par l'acide sulfurique	69
IV.3.1.3. Procédure d'activation	69
a) Pyrolyse du matériau	69
b) Activation du pyrolysate	70
IV.3.1.4. Optimisation des paramètres opératoires de la pyrolyse.....	70
a) Effet de la température de pyrolyse	71
b) Effet du temps de pyrolyse.....	73
IV.3.2. Caractérisation du charbon actif de coquilles de noix	74

IV.3.2.1. Analyse thermique différentielle et Analyse thermique gravimétrique (ATD-ATG)	74
IV.3.2.2. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)	75
IV.3.2.3. Caractérisation spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)	76
IV.4. Fonctionnalisation d'un charbon actif.....	77
IV.4.1. Méthode de préparation du charbon actif de coquilles de noix fonctionnalisé.....	77
IV.4.2. Caractérisation des charbons actifs fonctionnalisés.....	80
IV.4.2.1. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB).....	80
IV.4.2.2. Caractérisation spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)	81
IV.5. Conclusion	83
Références bibliographiques	85

Chapitre V: Evaluation des performances des différents matériaux fonctionnalisés élaborés

V.1. Introduction	88
V.2. Préparation des solutions et des réactifs.....	88
V.2.1. Solution mère étalon de chrome à 1000 mg/l.....	88
V.2.2. Solution acide de diphénylcarbazine	88
V.2.3. Méthode de dosage du Chrome hexavalent.....	88
V.3. Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption.....	89
V.4. Essais d'adsorption.....	90
V.4.1. Evaluation des performances des différents matériaux fonctionnalisés élaborés	90
V.4.2. Optimisation des conditions d'imprégnation du charbon actif (CACN 900)	90
V.4.2.1. Effet du taux d'imprégnation	90
V.4.2.2. Effet de la température de calcination	92
V.4.2.3. Effet du temps de calcination	94
V.4.3. Comparaison de la capacité et de la cinétique d'adsorption du charbon actif (CACN 900) et du charbon fonctionnalisé obtenu dans les conditions optimales (Fe5-CACN)	97
V.4.4. Paramètres affectant l'adsorption du Cr(VI) sur le charbon actif fonctionnalisé (Fe5-CACN)	99
V.4.4.1. Effet de la masse de l'adsorbant	99
V.4.4.2. Effet du pH initial de la solution de chrome.....	101
V.4.4.3. Effet de la température sur la capacité d'adsorption du chrome	102
V.4.5. Tracé des isothermes d'adsorption	104

V.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	105
V.6. Etude cinétique de l'adsorption du chrome (VI) sur le charbon actif fonctionnalisé.....	107
V.7. Conclusion.....	109
Références bibliographiques	111
Conclusion générale	112

Liste des tableaux

Liste des tableaux:

N°	Titre	page
I.1	Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds.	09
I.2	Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable.	10
I.3	Normes des métaux lourds dans les rejets industriels.	11
II.1	Principales caractéristiques physiques des adsorbants.	39
III.1	Compositions de quelques biomasses lignocellulosiques.	44
III.2	Classification de la taille des différents pores des charbons actifs selon l'IUPAC.	48
III.3	Adsorption du Cr(VI) sur les matériaux lignocellulosiques.	53
IV.1	Composition chimique des coquilles de noix.	62
IV.2	Détermination du pH du biomatériau.	62
IV.3	Détermination de la teneur en humidité H (%) du biomatériau.	63
IV.4	Contenu en cendres des différents précurseurs.	64
IV.5	Variation de la capacité d'adsorption du charbon actif de coquilles de noix vis-à-vis du Cr (VI) en fonction de la température de pyrolyse.	71
IV.6	Effet du temps de pyrolyse sur la capacité d'adsorption du charbon actif de coquilles de noix vis-à-vis du Cr(VI).	73
IV.7	Masses du précurseur métallique, nécessaires pour fonctionnaliser deux grammes de CACN 900 à différents pourcentage en métal.	78
IV.8	Nomenclature des différents matériaux préparés.	78
V.1	Variation de la concentration de la solution en Cr(VI) en fonction du temps (adsorption sur les charbons actifs fonctionnalisés Fe5-CACN, Fe10-CACN, et Fe15-CACN).	91
V.2	Variation de la concentration de la solution en Cr(VI) en fonction du temps pour les charbons actifs fonctionnalisés préparés Fe5-CACN/300, Fe5 -CACN, et Fe5 CACN/500.	93
V.3	Variation de la concentration de la solution en Cr(VI) en fonction du temps sur les charbons actifs fonctionnalisés préparés Fe5-CACN/1, Fe5 -CACN,	95

Liste des tableaux

	Fe5 CACN/3.	
V.4	Variation de la concentration de la solution en Cr(VI) en fonction du temps au contact du charbon actif (CACN 900), et du charbon actif fonctionnalisé (Fe5-CACN).	97
V.5	Variation du rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction de la masse.	100
V.6	Variation du rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction du pH.	101
V.7	Variation du rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction de la température.	103
V.8	Variation de la capacité d'adsorption du charbon actif fonctionnalisé Fe5-CACN en fonction de la concentration à l'équilibre de Cr(VI).	104
V.9	Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Cr(VI) sur Fe5-CACN.	107
V.10	Paramètres obtenus pour les deux modèles cinétiques étudiés.	108

Liste des figures

Liste des figures

N°	Titre	Page
I.1	Diagramme potentiel-pH du chrome (solution 10^{-2} M).	15
II.1	Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un d'adsorbant.	28
II.2	Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer et al.	34
III.1	Représentation schématique de la cellulose.	44
III.2	Illustration schématique des xylènes : (A) structure partielle de xylène de bois dur, et (B) structure partielle de xylène de bois tendre.	45
III.3	Structure de la Lignine.	46
IV.1	Les coquilles de noix.	61
IV.2	Spectres TGA/DTG des coquilles de noix à l'état brute (CN).	65
IV.3	Image MEB des (CN).	67
IV.4	Spectre infrarouge à transformé de Fourier de (CN).	68
IV.5	Représentation schématique du montage utilisé pour l'activation physique.	70
IV.6	Effet de la température de pyrolyse des coquilles de noix sur l'adsorption du Cr(VI) (T=25 °C, pH = 2, m=1g, V=100 ml, C ₀ = 45 mg/l).	72
IV.7	Effet du temps de pyrolyse des coquilles de noix sur l'adsorption du Cr(VI) (T=25 °C, pH = 2, m=1g, V=100 ml, C ₀ = 45 mg/l).	74
IV.8	Courbes TGA/DTG du charbon actif de coquilles de noix (CACN 900).	75
IV.9	Images MEB du (CACN 900).	76
IV.10	Spectre infrarouge à transformé de Fourier de CACN 900.	77
IV.11	Images MEB de Fe5-CACN.	80
IV.12	Spectres infrarouge à transformé de Fourier des échantillons: a) fonctionnalisés avec 5, 10, et 15% en Fe, pendant 2 h, à 400 °C ; b) fonctionnalisés avec 5% en Fe, pendant 2 h , à 300 °C, 400 °C, et 500 °C ; c) fonctionnalisés avec 5 % en Fe, à 400 °C, pendant 1, 2, et 3 h.	81
V.1	Courbe d'étalonnage du Cr(VI).	89
V.2	Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption en mode statique.	90
V.3	Effet du taux d'imprégnation des charbons actifs par le fer sur la capacité d'adsorption.	92

V.4	Effet de la température de calcination sur l'élimination du Cr(VI) par adsorption sur Fe5-CACN/300, Fe5 -CACN, et Fe5 CACN/500.	94
V.5.	Effet du temps de calcination sur l'élimination du Cr(VI) par adsorption sur Fe5-CACN/1, Fe5 -CACN, et Fe5 CACN/3.	96
V.6	Courbes cinétiques de l'élimination du Cr(VI) sur CACN 900 et Fe5-CACN.	98
V.7	Variation du pourcentage d'élimination du Cr(VI) en fonction de la masse de Fe5-CACN.	100
V.8	Effet du pH sur l'adsorption de Cr(VI) sur le Fe5-CACN.	102
V.9	Effet de la température sur l'adsorption du Cr(VI).	103
V.10	Isothermes d'adsorption du Cr(VI) sur Fe5-CACN.	105
V.11	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.	106
V.12	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.	106
V.13	Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour l'adsorption du Cr(VI) sur Fe5-CACN.	108
V.14	Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre pour l'adsorption du Cr(VI) sur Fe5-CACN.	109

Introduction générale

Introduction générale

L'industrialisation rapide et l'urbanisation ont entraîné la détérioration de la qualité de l'eau, de l'air et du sol. Les eaux naturelles sont contaminées par les métaux lourds provenant de plusieurs sources telles que l'exploitation minière, les déchets et les rejets industriels. L'augmentation considérable de l'utilisation de ces éléments au cours des dernières décennies a finalement abouti à un accroissement du flux des substances métalliques dans l'environnement [1]. Les métaux lourds posent une sérieuse menace pour la faune et la flore en raison de leur bioaccumulation, leurs propriétés non biodégradables et leur toxicité [2, 3]. Le chrome est l'un des métaux lourds les plus toxiques et les plus nocifs, il est généralement présent dans les industries textiles, la peinture, le papier, le tannage du cuir et les procédés de raffinage du pétrole, en plus des effluents industriels comme la galvanoplastie [4]. Les deux états naturels du chrome sont le Cr(III) trivalent et le Cr(VI) hexavalent. Le Cr(VI) est 500 fois plus toxique que le Cr(III) en raison de ses propriétés telles que: sa mobilité rapide et sa solubilité instantanée dans les solutions aqueuses. L'agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA) a fixé le niveau maximum autorisé de rejet de Cr(VI) dans les eaux usées à 0,05 mg/l [5].

Les technologies conventionnelles pour l'élimination des ions de métaux lourds à partir de solutions aqueuses sont : la précipitation chimique, l'échange d'ions [6], l'oxydation / la réduction [8, 9], les processus membranaires [9] et l'adsorption [10]. Parmi celles-ci, l'adsorption est une technologie prometteuse pour pallier au problème de pollution, étant donné qu'elle présente plusieurs avantages (efficacité, manipulation facile, les ions métalliques peuvent être complètement éliminés même à de faibles concentrations, disponibilité de différents adsorbants et haute rentabilité). Le principe du traitement par adsorption est de piéger les métaux lourds par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif, etc.) pouvant être utilisés dans des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds [11].

Actuellement, les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants à faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles. Ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbants pour traiter les effluents chargés en métaux lourds en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption [12]. La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants

est un grand défi, il est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse : coquille d'amande [13], les noyaux des dattes [14], les noyaux d'olives [15, 16], les noyaux de pêche [17], les épis de maïs [18], les grains de café [19] et le marc de café [20, 21], les déchets de thé [22], la bagasse [23], la coquille de noix de coco [24] et les noyaux d'abricot [25], etc. présentent une teneur élevée en carbone, donc ils peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production de charbons actifs. Ces précurseurs moins chers et renouvelables ont été utilisés pour éliminer le Cr(VI) des eaux usées [26].

Afin d'améliorer la capacité d'adsorption des produits susmentionnés, leurs caractéristiques seraient modifiées avec certains produits chimiques [27, 28]. L'utilisation généralisée du charbon actif imprégné à la fois comme catalyseur et adsorbant est due à sa grande surface et à d'autres caractéristiques telles que la structure poreuse, les groupes fonctionnels de surface et surtout sa stabilité chimique [29, 30]. Des découvertes tardives ont prouvé que la capacité du charbon actif à adsorber le Cr(VI) est nettement plus élevée lorsqu'il est imprégné par les oxydes métalliques comme: les hydroxydes de fer [31]. Les mécanismes d'élimination du chrome hexavalent s'expliquent par l'attraction électrostatique et l'échange d'ions.

Le but principal de cette étude est i) de préparer un charbon actif à partir des coquilles de noix par activation physique, ii) et de l'utiliser ensuite comme support pour les oxydes de fer afin d'améliorer la capacité et la cinétique d'adsorption du charbon actif vis-à-vis du chrome hexavalent. L'effet de certains facteurs tel que le taux d'imprégnation, la température et le temps de calcination sur la structure, l'activité catalytique et la capacité d'adsorption du charbon actif fonctionnalisé a été étudié.

Pour atteindre cet objectif nous avons structuré notre travail en deux parties, elles mêmes divisées en plusieurs chapitres. La première partie propose une analyse bibliographique du sujet. Ainsi, Le premier chapitre est orienté vers des généralités sur les métaux lourds et leurs traitements. Le second chapitre donne un bref rappel des connaissances du processus d'adsorption, ses mécanismes, et sa cinétique, il expose quelques modèles d'isothermes d'adsorption. Le troisième chapitre s'intéresse tout d'abord à la présentation de la structure des biomasses en générale, puis, à la présentation et à la description des modes de préparation des charbons actifs et des charbon actifs modifiés.

La deuxième partie de cette thèse est consacrée à l'aspect expérimental de ce travail. Le quatrième chapitre de cette thèse est destiné à la synthèse et à la caractérisation des coquilles de noix, des charbons actifs et des charbons actifs fonctionnalisés. Le dernier chapitre est

dédié à l'évaluation des performances des différents matériaux fonctionnalisés élaborés. Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] S. Saxena, S.F.D'Souza. Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral, *Environment International*, 32 (2006) 199–202.
- [2] P. Trivedi, L. Axe. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides, *Environmental Science & Technology*, 34 (2000) 2215–2223.
- [3] D.M. Dong, X.Y. Hua, Y. Li, J. Zhang, D. Yan. Chemical processes at the water-manganite (-MnOOH) interface, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 4106–4112.
- [4] B.A. Ahmad, H.AL. Ala'a, M.W. Gavin, J.A. Stephen, N.M.A. Mohammad. Retention of toxic chromium from aqueous phase by H₃PO₄-activated lignin: Effect of salts and desorption studies, *Desalination*, 274 (2011) 64–73.
- [5] S. Yuanyuan, Y. Qinyan, M. Yanpeng, G. Baoyu, G.Yuan, H.Lihui. Enhanced adsorption of chromium onto activated carbon by microwave-assisted H₃PO₄ mixed with Fe/Al/Mn activation, *Journal of Hazardous Materials*, 265 (2014) 191– 200.
- [6] S.A. Cavaco, S.C. Fernandes, M. Augusto, M.J. Quina, L.M. Gando-Ferreira. Evaluation of chelating ion-exchange resins for separating Cr(III) from industrial effluents, *Journal of Hazardous Materials*, 169 (2009) 516–523.
- [7] T.L. Daulton, B.J. Little, J. Jones-Meehan, D.A. Blom, L.F. Allard. Microbial reduction of chromium from the hexavalent to divalent state, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(2007) 556–565.
- [8] T. Olmez. The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 1371–1378.
- [9] L. Melita, M.Popescu. Removal of Cr(VI) from industrial water effluents and surface waters using activated composite membranes, *Journal of Membrane Science*, 312 (2008) 157–162.
- [10] W. Liu, J. Zhang, C. Zhang, Y. Wang, Y. Li. Adsorptive removal of Cr(VI) by Fe-modified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk, *Chemical Engineering Journal*, 162 (2010) 677–684.
- [11] A. Mohammad, N.P. AMohamed. Physico-chemical adsorption treatments for minimization of heavy metal contents in water and wastewaters, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 56 (1997) 523–39.

- [12] F. Benamraoui. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, mémoire de magister, université Ferhat Abbas Sétif-1, 2014 .
- [13] G.S. Agarwal, K.B. Hitendra, C. Sanjeev. Biosorption of aqueous chromium (VI) by *Tamarindus indica* seeds, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 949–956.
- [14] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons, *Fluid Phase Equilibria*, 317 (2012) 9-14.
- [15] M. Berrios, M. Martin, A. Martin. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (2012) 780-784.
- [16] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marin, D. Fairén- Jiménez, C. Moreno-castilla. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones, *Microporous Mesoporous Mater*, 92 (2006) 64-70.
- [17] A. Attia, B.S. Girgis, N.A. Fathyrole. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H_3PO_4 activation: batch and column studies, *Dyes Pigments*, 76 (2008) 282 -289.
- [18] A.N.A. El-Hendawy, S.E. Samara, B.S. Girgis. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 180 (2001) 209-221.
- [19] M.C. Baquero, L. Giraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascon. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 (2003) 779-784.
- [20] G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, A.Ch. Mitropoulos. Removal of dyes from aqueous solution with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach, *Chemical Engineering Journal*, 189 (2012) 148-159.
- [21] A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 , *Journal of Hazardous Materials*, 119 (2005) 189-194.
- [22] E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel*, 87 (2008)

- 3278–3285.
- [23] M. Valix, W.H. Cheung, G. McKay. Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere*, 56 (2004) 493–501.
- [24] J. Laine, A. Calafat, M. Labady. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated, *Carbon*, 27 (1989) 191-195.
- [25] O.Yunus. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot, *Journal of Hazardous Materials*, B 137 (2006) 1719-1728.
- [26] A. L. Cazetta, A. M.M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita M. R. Guilherme, A. C.Martins, T. L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 174 (2011) 117-125.
- [27] X.J. Wang, Y. Wang, X. Wang, M. Liu, S.Q. Xia, D.Q. Yin, Y.L. Zhang, J.F. Zhao. Microwave-assisted preparation of bamboo charcoal-based iron-containing adsorbents for Cr(VI) removal, *Chemical Engineering Journal*, 174 (2011) 326– 332.
- [28] E. Pehlivan, H.T. Tran, W.K.I. Ouédraogo, C. Schmidt, D. Zachmann, M. Bahadir. Sugarcane bagasse treated with hydrous ferric oxide as a potential adsorbent for the removal of As(V) from aqueous solutions, *Food Chemistry*, 138 (2013) 133-138.
- [29] A. Asma, G. Monia, O. Abdelmottaleb. Copper supported on porous activated carbon obtained by wetness impregnation: Effect of preparation conditions on the ozonation catalyst's characteristics, *Comptes Rendus Chimie*, 18 (2015) 100–109.
- [30] S. Irfan, A. Rohana, S.W.N. Wan, M. Norita. Iron impregnated carbon materials with improved physicochemical characteristics, *Materials Science and Engineering*, B 201 (2015) 1–12.
- [31] T. Phuengprasop, J. Sittiwong, F. Unob. Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 502–507.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

*Traitement des eaux polluées
par les métaux lourds*

I.1. Introduction

Les métaux lourds sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement (air, eau et sols). A l'état de traces, ils sont nécessaires aux êtres vivants. En revanche à concentration relativement élevée, ils présentent une toxicité plus ou moins forte. La présence des métaux lourds dans l'environnement est due aux causes naturelles et aux activités humaines. Ces métaux lourds posent un problème particulier, car ils ne sont pas biodégradables. Ils ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est très différent. Il devient de plus en plus important de développer des méthodologies pour l'assainissement des sites contaminés par les métaux lourds.

I.2. La pollution de l'eau par les métaux lourds

Parmi les polluants susceptibles d'être à l'origine de la dégradation de la qualité des eaux, les métaux lourds, composés stables et hautement persistants, sont des contaminants de l'environnement qui peuvent être accumulés et transférés aux organismes supérieurs des réseaux trophiques. L'accumulation de métaux lourds dans les eaux, l'air et les sols constitue un sérieux problème environnemental pour les deux raisons suivantes:

- Leur grande variété et le grand nombre de combinaisons chimiques auxquelles ils peuvent participer.
- Les effets toxiques dans lesquels ils peuvent être impliqués.

Par conséquent un grand nombre de travaux, ont été accomplis concernant les méthodes d'élimination et de récupération de ces espèces métalliques présentes dans les déchets et boues issus du traitement des effluents [1].

I.3. Généralités sur les métaux lourds

I.3.1. Définition

L'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique [1]. Il n'existe pas de définition internationalement reconnue, chaque discipline scientifique développant une approche propre [2, 3]. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme tout les métaux caractérisés par une masse volumique, supérieure à 5 g/cm^3 [1, 4, 5]. En chimie, les métaux lourds sont en général définis sur la base de propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents, etc.). En science du sol, il est convenu de parler d'éléments trace métalliques qui désignent des composés naturels présents à très faible concentration. En toxicologie, ils peuvent être définis

comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus gras) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme [6]. Le géologue, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C_6H_5N) [7]. Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de la pollution et de la 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), et le zinc (Zn) [4, 6]. Ils englobent l'ensemble des métaux présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement [6]. La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante [8]. Certains de ces éléments (Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se, Sn), présents à l'état de traces, sont essentiels pour les organismes vivants mais l'augmentation de leur concentration peut aboutir à des phénomènes toxiques. D'autres métaux lourds tels que Pb, Hg, Cr et Cd sont, en revanche, très toxiques même à l'état de traces [4, 6, 9]. La toxicité des métaux lourds vis-à-vis des organismes vivants dépend de leur nature, la concentration, le mode d'action, la spéciation et leur biodisponibilité [4].

I.3.2. Les Sources de pollution par les métaux lourds

Les ions métalliques présents dans l'environnement peuvent provenir de deux sources principales:

I.3.2.1. Sources d'origine naturelle

Les métaux lourds se retrouvent dans les trois compartiments de l'environnement l'air, l'eau et les sols.

I.3.2.1a. Les gisements de métaux lourds

Les gisements de métaux lourds au sein de la biosphère se chiffrent par millions de tonnes. Les métaux lourds, comme tout minerai, sont présents dans les roches et diffusent avec l'érosion. Les métaux changeront de support : une partie soluble sera évacuée avec l'eau vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique. Une partie sera piégée dans les argiles et sédiments de ruisseau [5].

I.3.2.1b. Le passage du minerai au contaminant

Ces gisements naturels, enfouis dans les roches, deviennent accessibles et contaminants potentiels dans les cas suivants :

- l'exploitation (les mines) et l'utilisation;
 - l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments;
 - les prélèvements d'eau, on puisant dans des nappes phréatiques de plus en plus profondes;
-

- les éruptions volcaniques terrestres ou sous marines.

Il y a donc des sources de contamination naturelles. Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air et océans [5].

I.3.2.2. Sources d'origine anthropique

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait, des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes.

Les procédés utilisés par les industries d'extraction minières et les fonderies (broyage, filtration, lavage, fusion, raffinage, etc.) génèrent des relargages importants de métaux lourds dans les effluents et l'atmosphère, viennent ensuite toutes les industries de transformation utilisant les métaux sous une quelconque forme (métallurgie, galvanoplastie, tannerie, chimie, etc.), les activités de combustion des énergies fossiles (centrales thermiques, industrie automobile, chaudières industrielles, fours à ciment, etc.), et les usines d'incinération ou de traitement de déchets.

Le secteur agricole utilise aussi des dizaines de milliers de tonnes de métaux lourds chaque année, comme micro nutriments (Zn, Mn, Fe, Cu, Mo), principalement dans les fertilisants phosphatés (Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Cr), ou composants des pesticides (Cu, As, Pb, Hg, Zn).

D'autres causes importantes de pollution des eaux par les métaux lourds sont l'épandage des boues résiduelles des stations d'épurations d'effluents domestiques ou industriels [10].

Les teneurs des principaux métaux lourds (valeurs moyennes des émissions) de sources naturelles et anthropiques en (tonne/an) sont représentées dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds (Belgique) [11].

Métal	Valeur moyenne des émissions des métaux (T/an)	
	Sources naturelles	Sources anthropiques
Chrome (Cr)	44.000	30.770
Cuivre (Cu)	28.000	38.189
Nickel (Ni)	30.000	55.642
Plomb (Pb)	12.000	331.854
Zinc (Zn)	45.000	131.866

I.3.3. Toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds, exercent le plus souvent leur nocivité par inhibition des systèmes enzymatiques. La toxicité d'un métal est liée directement à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie et de ce fait, le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité. Cette toxicité est fixée par des législations nationales et internationales.

En résumé, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- ils sont non dégradables au cours du temps ;
- ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;
- ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivant et à se concentrer au cours des transferts de matières dans les chaînes trophiques [12].

I.3.4. Normes et réglementations

Les effets néfastes des métaux lourds sur l'environnement et la santé, conduisent les pouvoirs publics à limiter leur émission. Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains. En ce qui concerne la qualité des eaux, il existe deux types de normes : les normes de qualité des eaux, qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son utilisation principale, et les normes concernant les effluents, qui fixent les charges polluantes limites qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices comme le montre les tableaux I.2 et I.3 ci-dessous :

Tableau I.2: Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable [13].

Elément	Décret n° 2001-1220 (µg/l)	Recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) (µg/l)	Recommandations Algérienne (µg/l)
Arsenic (As)	10	10	10
Cadmium (Cd)	5.0	3.0	3.0
Chrome (Cr)	50	50	50
Mercure (Hg)	1.0	1.0	6
Nickel (Ni)	20	20	70

Tableau I.3: Normes Algérienne des métaux lourds dans les rejets industriels [14].

Composé toxique	Concentration maximale ($\mu\text{g/l}$)	Rejets industriels	Normes Algérienne (mg/l)
Mercure	1	-	0.01
Argent	10	-	-
Plomb	50	0.5 mg/l si rejet >5g/j	0.5
Nickel	50	0.5 mg/l si rejet >5g/j	0.5
Cuivre	50	0.5 mg/l si rejet >5g/j	0.5
Chrome total	50	0.1 mg/l si rejet >1g/j Cr(VI)	0.5
Arsenic	50	-	-

I.4. Généralités sur le chrome

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter des généralités sur l'un des métaux lourds les plus redoutables pour la chaîne trophique, le chrome, polluant utilisé pour nos tests pratiques dans ce travail de thèse, donc il est impératif de bien connaître toutes les informations relatives à ce composé, susceptibles de nous aider à comprendre certains phénomènes réactionnels.

I.4.1. Historique

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Beresovsk en Sibérie dans du minerai de plomb rouge (crocoïte) à la fin du XVII^{ème} siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin. Le nom dérive du mot grec chroma qui signifie couleur, ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés. Les couleurs rouges du rubis et vert de l'émeraude par exemple sont dues à la présence du Cr(III). Le chrome est très répandu dans la nature, c'est le 21^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre (0.035 %). Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments au début du XIX^{ème} siècle en France, Allemagne et Angleterre [15, 16].

Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté, la résistance à la corrosion et les capacités oxydantes de certaines de ses formes. Vu son grand nombre de qualités, le chrome est de plus en plus utilisé de par le monde depuis sa découverte. Par conséquent des quantités importantes de déchets chromés sont produites chaque année et rejetés dans l'environnement. En faible quantité, le chrome est indispensable pour la vie humaine, par contre, une exposition répétée et régulière aux composés chromés peut induire une toxicité aiguë grave pour la santé. Par ailleurs, les quantités très importantes

de chrome rejetées par certaines activités industrielles présentent aussi un réel danger pour les écosystèmes [15].

I.4.2. Abondance du chrome dans la nature

L'élément chrome Cr ne se trouve pas à l'état libre dans la nature [16], il est souvent trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite (FeCr_2O_4) et la crocité (PbCrO_4) [17]. Le chrome (VI) est présent dans de nombreux composés tels que le dichromate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), le chromate de calcium (CaCrO_4), le trioxyde de chrome (CrO_3), le chromate de plomb (PbCrO_4), le chromate de potassium (K_2CrO_4), le bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), le chromate de sodium (Na_2CrO_4), le chromate de strontium (SrCrO_4) et le chromate de zinc (ZnCrO_4).

Les pays qui possèdent les gisements les plus riches sont la Fédération de Russie, l'Afrique du Sud, le Zimbabwe, la Turquie, les Philippines et l'Inde. Les principaux consommateurs du chrome sont les Etats-Unis, la Russie, l'Allemagne, le Japon, la France et le Royaume-Uni. On extrait ce métal de mines souterraines ou à ciel ouvert [18].

I.4.3. Applications industrielles du chrome

Le chrome trouve plusieurs applications industrielles et joue un rôle important à savoir: 76 % dans le secteur métallurgique, 13 % dans l'industrie réfractaire et 11 % dans les activités chimiques. Il est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent.

Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexavalent, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois de même que par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie.

Le chrome est utilisé dans l'industrie métallurgique pour la production d'alliages de fer-chrome comme l'acier inoxydable, les alliages de fonte et les alliages non ferreux. L'addition du chrome à l'acier augmente sa passivité vis-à-vis de nombreux agents corrosifs et améliore ses propriétés mécaniques. L'industrie des matériaux réfractaire fait usage des chromites à forte teneur en aluminium et à teneur relativement faible en fer et en silice. Les réfractaires à base de chrome sont utilisés dans une variété de matériaux: verre, ciment, briques réfractaires pour hauts fourneaux, aciers et alliages au fer et au nickel. Le chrome est aussi utilisé dans la fabrication de revêtements intérieurs de fournaies, de mortiers et de produits mis en forme par moulage, de même que dans les matériaux de revêtement pour fermer les pores et pour joindre les briques dans les fournaies. Un autre usage important du

chrome est dans les applications chimiques comme le tannage, il est fondé sur la tendance du Cr(III) à former des complexes stables avec les protéines. Cette réaction rend le cuir résistant aux attaques bactériennes et augmente sa stabilité dans l'environnement ambiant. Il est également utilisé dans la production des pigments [16].

I.4.4. Toxicité du chrome

Les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques sont apparus en Allemagne en 1930 et aux Etats Unis au début des années 1970 à la suite des inhalations prolongées induisant à des cancers broncho-pulmonaires chez les employés des usines de production de dichromate et de fabrication de pigments [20-23]. En 1978, Adamson et Bowden [24] ont reporté la mort d'une douzaine de personnes après l'application d'un onguent dans lequel le soufre était remplacé par un dérivé hexavalent du chrome.

I.4.5. Doses létales

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Ce dernier même à très faibles doses, est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [25].

L'intoxication au chrome peut être accidentelle par manque d'hygiène, surtout dans les lieux de travail, ou volontaire dans une tentative de suicide. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux [26].

Généralement la mort peut survenir pour des doses comprises entre 100 et 300 mg. Après ingestion, les premiers signes d'une gastro-entérite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée. Les tests de toxicités effectués sur différents organismes, ont montré que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr(VI)/Kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme [27].

I.4.6. Effets du Chrome sur l'homme

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le Cr(VI) est beaucoup plus toxique que le Cr(III). Le chrome (III) est un oligoélément essentiel pour les êtres vivants, il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [22, 28, 29]. Cependant une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme, et du diabète. L'absorption excessive de Cr(VI) peut aussi provoquer des problèmes de santé, telles que des éruptions cutanées, l'anémie et même le cancer.

Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoque des allergies cutanées [23, 29, 30]. Les dérivés du chrome peuvent conduire à des lésions caractéristiques appelées «pigeonneau» ou «rossignol». Elles débutent par des fissures douloureuses qui s'accroissent progressivement et deviennent des ulcérations. Outre ces lésions typiques, on peut observer des dermatoses eczématiformes, et dans certains cas, le développement d'une dermatose de contact d'origine allergique, et plus rarement de l'acné [31]. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux [30]. Après ingestion, les premiers signes d'une gastroentérite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée. Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont éruptions cutanées, estomac dérangé et ulcères, problèmes respiratoires, système immunitaire affaibli, dommage au foie et aux reins, il peut aussi altérer le matériel génétique et provoquer des cancers [32].

I.4.7. Effet du Chrome sur les organismes vivants aquatiques

Les organismes vivants aquatiques sont sensibles au Chrome trivalent et hexavalent. Au cours de tests effectués sur des bactéries, algues, daphnies et poissons, le Chrome hexavalent est très toxique quelque soit l'espèce considéré. Il traverse rapidement les ouïes et touche les organes, comme le foie, les reins et la rate, et s'accumule facilement dans ces organismes. Le Chrome trivalent est toxique, par suite de son dépôt en grande quantité dans les ouïes, qui entraînent des lésions tissulaires [33].

I.4.8. Effet du Chrome sur le sol et les végétaux

Des effets dus principalement au Chrome hexavalent, sont induits chez les microbes du sol, tels que des changements d'abondance des espèces et des modifications de la transformation de l'azote et des activités enzymatiques.

Des études ont révélés que le Chrome hexavalent est plus toxique que le Chrome trivalent vis-à-vis des végétaux. Néanmoins, la présence dans le sol de teneur en Chrome trivalent de l'ordre de 150 µg par gramme de poids sec ou d'avantage peut inhiber la croissance des espèces végétales sensibles [33].

I.4.9. Propriétés physico-chimiques du chrome

Le chrome est un métal dur d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement, il est de symbole Cr, de numéro atomique 24, de masse atomique 51.996 g/mol, de densité 7.14, son point de fusion est de 1840 °C et son point d'ébullition est de 2642 °C. Il appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI b) du tableau périodique, sa structure électronique est de [Ar] 3d⁴ 4s².

Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à + 6, les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), de l'état III (chromiques) et de l'état VI (chromates). Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement. En effet, l'état chromeux Cr(II) est instable et passe facilement à l'état chromique Cr(III) par oxydation. Cette instabilité limite l'utilisation des composés chromeux. Les composés chromiques, par contre, sont très stables et entrent dans de nombreux produits aux multiples applications dans l'industrie.

Le chrome à l'état d'oxydation +6, Cr(VI), est présent dans de nombreuses applications industrielles, par suite de ses propriétés acides et oxydantes, et de son aptitude à former des sels fortement colorés et insolubles. Les plus importants composés contenant du chrome hexavalent sont le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le trioxyde de chrome. La plupart des autres chromates sont produits industriellement à partir de dichromates en tant que sources de Cr(VI). La principale application du chrome (VI) est le chromage, ou le dépôt électrolytique du chrome sur de nombreux articles manufacturés, tels que des pièces d'automobiles et du matériel électrique. La figure I.1 résume l'existence possible des états d'oxydation du chrome en milieu aqueux en fonction du pH [16, 34].

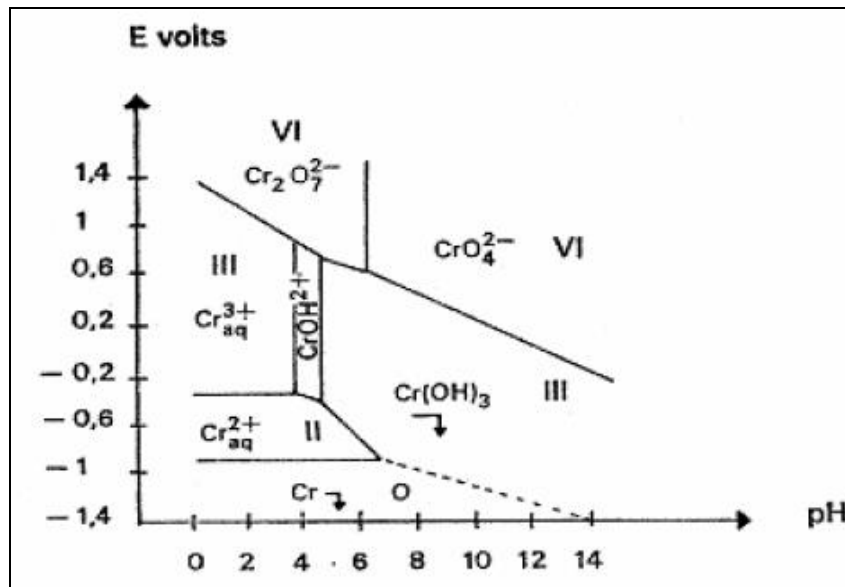


Figure I.1: Diagramme potentiel-pH du chrome (solution 10^{-2} M) [16].

I.5. Procédés conventionnels de traitement des eaux chargées en ions métalliques

D'après la littérature, il existe plusieurs procédés de traitements des eaux contaminées par les métaux, parmi ces procédés les procédés présentés ci-dessous :

I.5.1. La précipitation chimique

La précipitation consiste à transformer les composés métalliques, fortement dissociés sous forme de sels, en composés très peu solubles pouvant être récupérés par des techniques classiques de séparation telles que la filtration, la sédimentation ou la flottation.

L'adjuvant de floculation est souvent nécessaire pour récupérer les particules précipitées sous forme d'agrégats d'une capacité et d'une densité les plus élevées possible ; ce procédé ne peut cependant s'appliquer qu'à des eaux à de grandes ou fortes teneurs en métaux puisque les valeurs des produits de solubilité des espèces en solution sont peu favorables à la précipitation [35].

La précipitation des cations métalliques par des hydroxydes se fait en présence de soude ou de chaux. Elle se fait en fonction du pH et d'autres facteurs physico-chimiques [36]. L'élimination des ions métalliques nécessite plusieurs étapes à différents pH, dû à l'existence d'une plage optimale de pH caractérisant chaque métal [37].

La précipitation par les carbonates permet d'obtenir des concentrations résiduelles plus basses en métaux que la précédente. Les sulfures permettent la précipitation des ions métalliques même en présence de complexant puisque les sulfures métalliques présentent une très faible solubilité et une très grande stabilité. La précipitation chimique est loin d'être la méthode la plus commune pour l'enlèvement des métaux des eaux car elle est efficace, relativement simple et peu coûteuse à exploiter [38].

I.5.2. L'échange d'ions

Les procédés d'échange d'ions sont essentiellement des réactions d'échange entre des ions en solutions et des ions dans une phase solide insoluble ou des liquides non miscibles appelé résine échangeuse d'ions comportant des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être réversiblement échangeables avec les ions de même charge des solutions d'électrolytes avec lesquelles ils sont mis en contact jusqu'à l'obtention d'un équilibre dicté par la loi d'action de masse. Les échangeurs d'ions sont utilisés comme masse filtrante pour le traitement de l'eau [39].

La technique de l'échange d'ions a été largement utilisée pour éliminer les métaux lourds des eaux usées en raison des nombreux avantages qu'elle présente, tels qu'une capacité de traitement et une efficacité d'enlèvement élevées et une cinétique rapide [40]. Les résines échangeuses d'ions, qu'elle soit des résines synthétiques ou naturelles, ont la capacité spécifique d'échanger les cations avec les métaux présents dans les eaux usées. Parmi les matériaux utilisés dans les processus d'échange d'ions, les résines synthétiques sont souvent préférées du au fait de leur efficacité supérieure pour éliminer pratiquement les métaux lourds

de la solution. La fixation d'ions de métaux lourds par les résines échangeuses d'ions est affectée par certains paramètres tels que le pH, la température, la concentration en métaux initiale et le temps de contact. La charge ionique joue également un rôle important dans le processus de l'échange d'ions [41].

I.5.3. Procédés membranaires

Les procédés membranaires sont devenus de plus en plus présents dans divers secteurs comme l'industrie pharmaceutique, l'industrie agro-alimentaire, la production d'eau potable, le traitement des eaux d'égouts et des rejets. Nous distinguons deux groupes de procédés en fonction de la nature de la force de transport de matière :

- Les procédés baromembranaires où le transport de matière ionique ou neutre s'effectue sous l'effet d'un gradient de pression. Il s'agit de l'osmose inverse, la nanofiltration et l'ultrafiltration.
- Les procédés électromembranaires où le transport de matière ionique s'effectue sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, le plus couramment utilisé est l'électrodialyse.

I.5.3.1. L'osmose inverse

L'osmose est le transfert de solvant (eau dans la plupart des cas) à travers une membrane sous l'action d'un gradient de concentration [42]. Nous considérons un système à deux compartiments séparés par une membrane perméable et contenant deux solutions de concentrations différentes. Le phénomène d'osmose va se traduire par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée.

Par l'application d'une pression supérieure à la pression osmotique, on peut inverser le flux dû à un phénomène d'osmose classique : il y a alors transfert d'un solvant d'une solution concentrée vers une solution diluée au travers une membrane semi – perméable.

Les pressions appliquées pour ce traitement peuvent atteindre 150 bars, les concentrations résiduelles sont de l'ordre de 0.01 ppm et le taux d'enlèvement se situe entre 95 % et 98 %. Certes que l'utilisation de l'osmose inverse permet d'obtenir une concentration résiduelle très faible en métaux mais nécessite un pré-conditionnement de l'eau à traiter [43], et pose des problèmes de régénération [44]. De plus, l'osmose inverse ne permet qu'un traitement de 75 % du volume d'eau à traiter [43]. Le problème du colmatage des membranes est relativement rapides [45].

I.5.3.2. L'ultrafiltration

L'ultrafiltration repose aussi sur un mécanisme de transfert de fluide à travers une membrane sous l'effet de la pression. Elle est employée pour séparer les matières dissoutes.

La différence avec la microfiltration est due au plus faible diamètre de pores des membranes employées dans ces deux procédés [46].

La séparation est basée sur l'exclusion dimensionnelle, avec, en plus, l'intervention de la forme et de l'encombrement stérique du composé, dans la gamme de 0.5 à 4 nm. Les membranes sont le plus fréquemment asymétriques et poreuses pour permettre une adaptation facile des caractéristiques membranaires aux conditions physiques et chimiques souhaitées.

Cette technique fonctionne en mode tangentiel et des pressions modérées sont nécessaires pour assurer le passage des fluides traités (de 1 à 5 bars environ). Elle est habituellement utilisée dans le cours de procédés de fractionnement, de concentration et de purification : le produit peut être le filtrat, le concentré ou même les deux.

L'ultrafiltration est utilisée dans la fabrication de produits biopharmaceutiques [47], et dans l'industrie de l'automobile [48]. Les métaux sous forme de traces dans les eaux usées des industries agro-alimentaire sont aussi éliminés avec un grand pourcentage par l'ultrafiltration [49], elle est aussi employée comme un prétraitement dans l'industrie du textile [50]. Le problème essentiel de ce procédé, est que le retentât génère parfois des quantités importantes de boues pour lesquelles il faut trouver un mode de retraitement. Leur composition est souvent complexe et mal définie. En plus de cette anomalie environnementale, il y a aussi le problème du colmatage des membranes [51].

I.5.3.3. La nanofiltration

La nanofiltration est un procédé de séparation en phase liquide utilisant la filtration au travers des membranes semi-perméables sous l'action d'une pression.

Les avantages du procédé de la nanofiltration se résument à la facilité d'utilisation, la fiabilité et la consommation d'énergie relativement faible ainsi que le rendement élevé de l'élimination des polluants [52].

I.5.3.4. L'électrodialyse

L'électrodialyse est un autre procédé à membrane utilisé pour la séparation des ions à travers les membranes chargées à partir d'une solution en utilisant un champ électrique comme force motrice. Dans la plupart des procédés d'électrodialyse, les membranes échangeuses d'ions sont utilisées. Les membranes sont en fait de deux types de base: échangeuses de cations MEC et membranes échangeuses d'anions MEA. Ce procédé a été largement utilisé pour la production d'eau potable et l'eau dessalée, le traitement des effluents industriels, la récupération de matières utiles à partir d'effluents et la production de sel. L'électrodialyse est également considérée comme une méthode prometteuse dans le domaine de traitement des eaux usées chargées de métaux lourds [53].

I.5.4. La coagulation -floculation

La coagulation-floculation est un procédé d'épuration physico-chimique de l'eau, utilisé pour le traitement des eaux potables et usées [54]. Le processus de ce traitement facilite l'élimination des solides en suspension et des particules colloïdales. Nous l'utilisons dans l'étape d'une séparation solide-liquide : clarification, flottation ou filtration.

La coagulation est la déstabilisation de particules colloïdales par addition d'un réactif chimique appelé coagulant. La floculation est le phénomène physico-chimique au cours duquel les micelles et les matières en suspension forment des flocons, s'agrègent en un flocc, ce qui détruit la stabilité de la solution et entraîne leur sédimentation.

Les paramètres influençant entrant dans ce procédé de séparation solide-liquide sont le gradient de vitesse, le temps de contact et le pH du milieu. Le temps et le gradient de vitesse sont importants pour augmenter la probabilité de chocs entre les particules, alors que le pH est un facteur très important pour l'élimination des colloïdes [55]. Dans le cas des eaux chargées en métaux, le coagulant ajouté a pour rôle de transformer les métaux lourds dissout en un composé insoluble, et le flocculant déstabilise les particules en micro floccs et ensuite en floccs plus volumineux qui précipiteront plus facilement [56]. Nous utiliserons alors un procédé complémentaire de décantation ou de filtration pour finir le traitement.

I.5.5. La flottation

La Flottation a présentement trouvé des applications étendues dans le traitement des eaux usées. La Flottation a été utilisée pour séparer les métaux lourds des rejets miniers en utilisant la fixation par bulles. La flottation à air dissous, flottation ionique et précipitation - flottation sont les principaux procédés de flottation pour l'élimination des ions métalliques d'une solution.

La flottation à air dissous permet par les micro-bulles d'air à fixer les particules en suspension dans l'eau, en développant des agglomérats de plus faible densité (que l'eau), provoquant ainsi l'élévation des floccs à la surface où ils peuvent être éliminés par raclage. Le processus de flottation ionique est basé sur la transmission des espèces métalliques ioniques hydrophobes dans les eaux usées par l'utilisation d'agents tensio-actifs et le retrait subséquent de ces espèces hydrophobes par des bulles d'air [57].

I.5.6. Méthodes électrochimiques

L'électrochimie étant basée sur le transfert d'électrons, cette technique peut être susceptible de s'appliquer à un nombre important de polluants tout en respectant l'objectif environnemental par le caractère (réactif propre) de l'électron. C'est dans ce contexte que la

technologie électrochimique a été développée afin de pouvoir être appliquée au traitement d'effluents industriels.

l'électrochimie offre différentes approches pour éliminer les ions métalliques d'effluents industriels. Ces ions peuvent être réduits à la cathode et souvent récupérés sous leur forme la plus valorisable, un film ou une poudre métallique [58].

I.5.7. L'adsorption

Actuellement l'adsorption est reconnue comme une méthode efficace et économique pour le traitement des eaux usées chargées en métaux lourds. Le procédé d'adsorption offre une grande souplesse dans la conception et l'exploitation et dans de nombreux cas, produit des effluents de haute qualité. En outre, parfois, en raison de la réversibilité du processus d'adsorption, les adsorbants peuvent être régénérés par un procédé de désorption approprié. Cette technique de traitement est choisie dans cette étude et sera détaillée dans le prochain chapitre [59].

I.6. Principaux avantages et inconvénients des procédés de traitement des eaux

Bien que toutes les techniques de traitement des eaux usées puissent être utilisées pour éliminer les métaux lourds, elles présentent chacune des avantages et des inconvénients.

L'élimination des métaux lourds dans des solutions aqueuses a été traditionnellement effectuée par précipitation chimique pour sa grande simplicité et son moindre coût. Cependant, la précipitation chimique est généralement adaptée pour traiter les eaux usées contenant une forte concentration en métaux lourds donc elle devient inefficace lorsque la concentration d'ions métalliques est faible, en plus, la précipitation chimique n'est pas économique et peut produire de grandes quantités de boues à traiter avec de grandes difficultés.

L'échange d'ions a été largement utilisé pour l'élimination des métaux lourds dans les eaux usées. Cependant, les résines échangeuses d'ions doivent être régénérées par des réactifs chimiques chers et qui peuvent causer une grave pollution secondaire, surtout lorsque le traitement s'applique pour une grande quantité d'eaux usées contenant des métaux lourds en faible concentration.

L'adsorption est un procédé reconnu pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées, contenant de faibles concentrations, mais le coût élevé du charbon actif limite son utilisation. De nombreux composés de faible coût ont été développés et testés pour éliminer les métaux lourds. Toutefois, l'efficacité d'adsorption dépend du type d'adsorbants utilisé. La biosorption des métaux lourds des solutions aqueuses est un procédé relativement nouveau qui s'est avérée très prometteur pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées.

Les technologies de filtration membranaires peuvent éliminer les ions de métaux lourds avec une grande efficacité, mais les problèmes tels que le coût élevé, la complexité du processus, l'encrassement des membranes ont limité leur utilisation pour l'élimination des métaux lourds.

L'utilisation de la coagulation-floculation comme une technique pour le traitement des métaux lourds dans les eaux usées, a générée des boues avec des caractéristiques intéressantes pour la décantation et la déshydratation, mais cette méthode implique la consommation de produits chimiques et l'augmentation du volume des boues générées.

La flottation offre plusieurs avantages par rapport aux méthodes plus classiques, tels que la sélectivité élevée en métaux, l'efficacité d'élimination élevée, le faible coût d'exploitation et la grande production de boues concentrées en métaux .

Les procédés Electrochimiques sont considérés comme des procédés rapides et bien contrôlés, qui nécessitent moins de produits chimiques et permettent d'obtenir des rendements d'élimination maximales, et produisent moins de boues. Cependant, les technologies électrochimiques exigent des investissements initiaux élevés et la fourniture d'électricité (coûteuse), ce qui limite leur développement [59].

I.7. Conclusion

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés en premier lieu à la pollution des eaux par les métaux lourds ; et plus précisément à la pollution par le chrome, en raison de leurs implications dans plusieurs problèmes environnementaux et sanitaires.

En deuxième lieu, nous avons essayé d'énumérer les divers procédés de dépollution comme : la précipitation chimique, l'échange d'ions, les procédés membranaires, la coagulation-floculation, la flottation, les méthodes électrochimiques et l'adsorption. Parmi les procédés cités, nous nous sommes intéressés au procédé d'adsorption, qui est considérée comme une méthode efficace et économique utilisée pour l'élimination effective des polluants des eaux chargées en métaux lourds.

Références bibliographiques

- [1] B. Emilie. Gestion des chlorures de métaux lourds: stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiat silicaté, thèse de doctorat, université des sciences et technologies de Lille, 2004.
- [2] D.C. Adriano. Trace elements in the environment, Springer-Verlag, New York Berlin Heidelberg, 1986.
- [3] J.E. Fergusson. Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants, New Zeland Journal of Science, 23 (1980) 2830.
- [4] H. Saouli. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur le rendement de rétention de métaux lourds sur des phosphates de calcium, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri- Tizi-Ouzou.
- [5] Y. Andrés, C. Faur Brasquet, C. Gérente, P. Le Cloirec. Élimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau, techniques de l'ingénieur (W 8000), (2007) 1,14.
- [6] H. Boulkrah. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, mémoire de magister, université 20 août 1955 Skikda, 2008.
- [7] M. Di Benedetto. Les métaux lourds, Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1997.
- [8] M. D. H. Thi. Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/vert de terre/microflores tellurique, thèse de doctorat, université Paris Est, 2009.
- [9] S. EL Asri. Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, thèse de doctorat, université Mohammed V – Agdal, 2009.
- [10] Journal Officiel République Algérienne. (2014 N°13). Décret exécutif N° 11-125 du 17 Rabie Ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.
- [11] M. Crine. Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, situation actuelle et perspectives développement, institut de Chimie- Belgique, 2003.
- [12] F. Ramade. Ecotoxicologie, 2^{ème} Edition, Paris, Masson, 1979.
- [13] I. Thornton . Geochemical aspects of the distribution and forms of heavy metals in soils Eds, Applied science publisher, (1981) 1-34.
- [14] République Algérienne. (2006 N°23). Décret exécutif N°06-141 du 20 Rabie El Aouel

- 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.
- [15] I. Marzouk Trifi. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, thèse de doctorat , Tunis, 2012.
- [16] S.I. Shupak, Environment, health perspective, (1991) 92 .
- [17] J.H. Williams. Office of Official Publications for the Commission of the European Communities, Bruxelles,1988.
- [18] J.M. Stellman. Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, (2000), p 2 ,63.
- [20] A. Leonard, R.M. Lauwerys. Carcinogenicity and mutagenicity of chromium, Mutation Research, 76 (1980) 227–239.
- [21] T.F. Mancuso. Consideration of chromium as an industrial carcinogen, in: Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment, Toronto, Canada, 27-31 October 1975, p 343-356
- [22] S. De Flora and K. E. Wetterhahn,. Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity, Life Chemistry Reports, 7 (1989) 169–244.
- [23] T.Norseth. The carcinogenicity of chromium, Environmental Health Perspectives, 40 (1981) 121- 130.
- [24] I.Y.R. ADAMSON and D.H. BOWDEN. *The type II cell as progenitor of alveolar epithelial regeneration. Cytodynamic study in mice after exposure to oxygen*, Lab. Invest, 30(1974) 35–42.
- [25] D. Benedetto. Dossier SAM, Les métaux lourds. Axe : Génie des procédés, centre SPIN, Ecole des mines de Saint- Etienne, Canada, 1997.
- [26] M. Gérard, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, SENAT , 2006.
- [27] Journal officiel, Décret exécutif N° 93- 160 V, réglementant les rejets d'effluents liquides industriels du 10 juillet 1993 .
- [28] B.J. Alloway , Heavy metals in soils, Second edition, Blackis Academic and Professional, London, 368 (1995).
- [29] E. Otabbong. Chemistry of Cr in some Swedish soils. 6. Native P transformation and changes in pH and cation exchange capacity of two soils incubated with potassium chromate, Journal of Communications in Soil Science and Plant Analysis, 21 (1990) 687-703.
- [30] G.E. Schubert, E. Sinner, G. Otten. Resistanze des Nierengewebes gegen

- Dichromatschäden nach folsäureinjektion, Virch. Arch. Abt. Path. Anat , 353 (1997) 207- 220.
- [31] J.M. Haguenoer, G.Dubois , P.Frimat , A.Cantineau ,H. Lefrancois,D. Furon, Colloque International sur la prévention du cancer professionnel, Helsinki- Finland ,1981.
- [32] K. Mohanty, M. Jha, B. C. Meikap and M. N. Biswas. Removal of Chromium (VI) from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon Developed from Terminalia Arjuna Nuts Activated with Zinc Chloride, Chemical Engineering Science, 60 (2005) 3049-3059.
- [33] Gouvernement du Canada, Loi canadienne sur la protection de l'environnement , Liste des substances D'intérêt prioritaire ,Rapport d'évaluation : Le chrome et ses composés, Ed. Beauregard , Canada, 1994.
- [34] E.Vaiopoulou , P. Gikas. Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants, A review, Water Research, 46 (2012) 549 -570.
- [35] P. Collon, R.Fabriol, M.Bues, Ennoyage des mines de fer lorraines , impact sur la qualité de l'eau , comptes rendus geosciences, 336 (2004) 889-899.
- [36] X .Meng, G.P. Korfiatis., S .Bang, K W. Bang. Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides, Toxicology Letters, 133 (2002) 103-111.
- [37] S. Mauchauffée, E. Meux, M. Schneider. Selective precipitation of cadmium from nickel cadmium sulphate solutions using sodium decanoate, Separation and purification technology, 62 (2008) 394-400.
- [38] X.Meng, S.Bang, G.P. Korfiatis. Effects of silicate, sulfate and carbonate on arsenic removal by ferric chloride, water research, 34 (2000) 1255-1261.
- [39] E.Koller, Génie chimique, 2^{ème} édition, Paris, Edition Dunod, 2005.
- [40] S.Y. Kang , J.U. Lee , S.H. Moon , K.W. Kim. Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater, chemosphere, 56 (2004) 141-147.
- [41] B.Alyüz, S.Veli, Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, Journal of Hazardous Materials, 167 (2009) 482-488.
- [42] S. Basu, S. Moulik. Studies on the application of RO in treatment of rayon plant effluent , Desalination, 47 (1983) 335-342.

-
- [43] A.M Sancha, R .O. Ryan, O. Perez. The removal of arsenic from drinking water and associated costs , 2000 - the Chilean case, interdisciplinary perspectives on drinking water risk assessment and management, Proceedings of the Santiago Symposium, IAHS publications, 260 (1998) 17-25.
- [44] D.Clifford, C.C. Lin. Arsenic (III) and arsenic (V) removal from drinking water in San Ysidro, New Mexico, 1991.
- [45] A.Thekkedath, W. M. Naceur, K. Kecili, M. Sbai, A.Elana, L.Auret, HE. Suty, C.Machinal, M.Pontié . Macroscopic and microscopic characterizations of a cellulosic ultrafiltration membrane fouled by a humic acid cake deposit, First step for intensification of reverse osmosis pre-treatments, Comptes Rendus Chimie, 10 (2007) 803-812.
- [46] M.Cheryan. Ultrafiltration and Microfiltration, Handbook, Second Edition , CRC Press, 2006.
- [47] P.Czermak, D.L.Grzenia, A.Wolf, J.O.Carlson, R.Specht, B. Han, S. R.Wickramasinghe. Purification of the densonucleosis virus by tangential flow ultrafiltration and by ion exchange membranes, Desalination, 224 (2008) 23-27.
- [48] F. Lipnizki. Opportunities and challenges of using ultrafiltration for the concentration of diluted coating materials, Desalination, 224 (2008) 98-104.
- [49] M.Vieira, C.R.Tavares, R.Bergamasco, J.C.C.Petrus. Application of ultrafiltration-complexation process for metal removal from pulp and paper industry wastewater, Journal of Membrane Science, 194 (2001) 273-276.
- [50] J.M. ArnaL, M.C. León, J. Lora, J.M. Gozávez, A. Santafé, D. Sanz, J. Tena. Ultrafiltration as a pre-treatment of other membrane technologies in the reuse of textile wastewaters, Desalination, 221 (2008) 405-412.
- [51] A. Thekkedath, W. M. Naceur, K.kecili, M. Sbai, A. Elana, L. Auret, H. Suty, C.Machinal, M.Pontié. Macroscopic and microscopic characterizations of acellulosic ultrafiltration (UF) membrane fouled by a humic acid cake deposit: First step forintensification of reverse osmosis (RO) pre-treatments, Comptes Rendus Chimie, 9 (2007) 803-812.
- [52] B .Arist. Technologies propres et eau dans l'industrie. Document publié sur <http://www.technologies-propres.com>, Monographie, juin 2004, p 2-9.
- [53] M.Sadrzadeha , T. Mohammadi , J. Ivakpour , N.Kasiri. Neural network modeling of Pb²⁺ removal from wastewater using electro dialysis, Chemical Engineering and
-

- Processing, 48 (2009) 1371-1381.
- [54] M.Karthik, N. Dafale, P. Pathe, T. Nandy. Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment , Journal of Hazardous Materials, 154 (2008) 721-730.
- [55] E. Marañón, L. Castrillón, Y. Fernández-Nava, A. Fernándezméndez, A. Fernández-Sánchez. Coagulation–flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification–denitrification plant , Journal of Hazardous Materials, 156 (2008) 538-544.
- [56] A. Montiel. Traitement de potabilisation des eaux- Garantie de teneurs minimales en micropolluants minéraux, Revue Française des Laboratoires, 364 (2004) 45-49.
- [57] H. Polat, D.Erdogan. Heavy metal removal from waste waters by ion flotation, Journal of Hazardous Materials, 148 (2007) 267-273.
- [58] Y.J. Wang Y ,D.M. Zhou, R.J. Sun, D.A. Jia , H.W. Zhu, S.Q. Wang. Zinc adsorption on goethite as affected by glyphosate. Journal of Hazardous Materials , 151 (2007) 179–184.
- [59] S.Kadouche. Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, thèse de doctorat en chimie, université Mouloud Mammeri -Tizi Ouzou, 2013.

Chapitre II

Généralités sur le phénomène d'adsorption

II.1. Introduction

Malgré les récents développements dans le domaine du traitement des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée en raison de sa facilité d'emploi pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés allons par exemple des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

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

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'inverse de l'adsorption c'est la désorption qui a été proposé en 1909 par M.C. Bain. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. On appelle généralement «adsorbat» la molécule qui s'adsorbe, et «adsorbant» le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [1]. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique [2-4].

II.3. Types d'adsorption

II.3.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant, composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Vander-Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques [5]. Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion réversible, c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. Les sites d'adsorption ne sont pas spécifiques, les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches), et les énergies mises en jeu sont faibles, de l'ordre de 5 à 40 kJ/mol [6]. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide, il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [7].

II.3.2. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons et en conséquence, la destruction de l'individualité des molécules et la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. L'adsorption chimique résulte donc d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques [8].

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement lente, très spécifique et irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées [5]. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, la désorption est difficile. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ/mol [8].

II.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.1 représente un matériau (adsorbant), avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques, qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec ce solide.

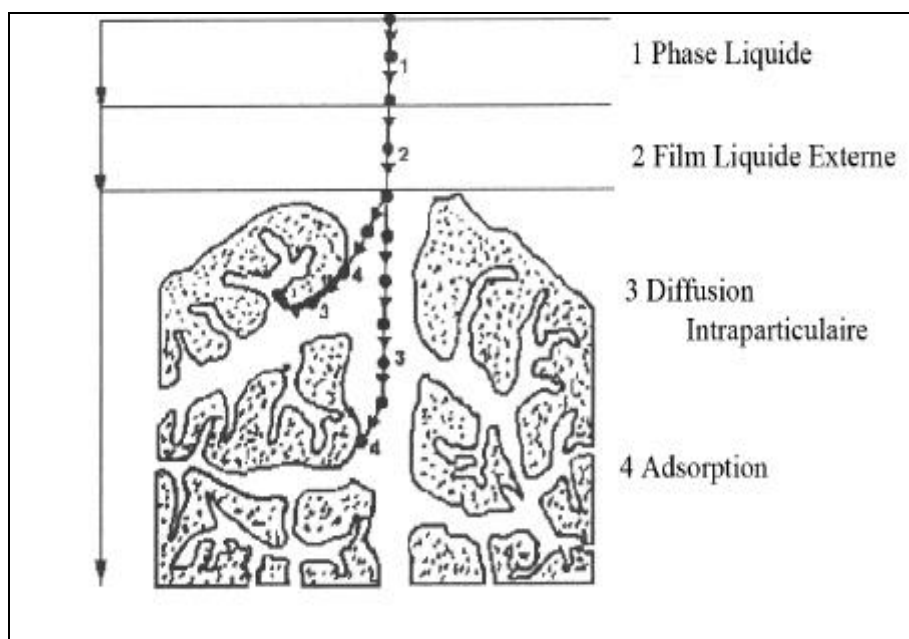


Figure II.1. Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un d'adsorbant [9].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [9].

II.5. Les facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après. Il faut cependant se souvenir qu'une réaction entre l'adsorbant et l'adsorbat (chimisorption) se superpose parfois à l'adsorption simple par physisorption [5, 10]. D'autres facteurs influencent l'adsorption des polluants comme ses caractéristiques (solubilité, structure, masse moléculaire, pKa, charge, polarité) et les conditions expérimentales du système analytique utilisé.

II.5.1. Nature de l'adsorbant

«Tout solide est un adsorbant potentiel». Un bel exemple de ceci est la difficulté de doser des polluants à l'état de traces à cause de l'adsorption dont ils sont l'objet de la part du récipient qui les contient. La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant accessible à l'adsorbat qui est souvent différente de la surface spécifique totale du matériau. L'adsorption n'est donc souvent pas proportionnelle à la surface spécifique du solide. L'adsorption dépend donc de la surface accessible du matériau qui est parfois difficile à estimer. Il existe une adsorption localisée et une adsorption non localisée. Une surface solide peut être représentée comme une fluctuation d'énergie potentielle qui peut être uniforme ou non uniforme. Dans l'adsorption localisée, la fluctuation d'énergie est homogène entre les sites, et si tous les sites ont la même énergie alors la surface est uniforme. Si, au contraire, les fluctuations d'énergie sont irrégulières, et si les sites ont des énergies différentes, alors la surface est non uniforme. Une fois le polluant adsorbé à la surface d'un site, il peut migrer de site en site s'il acquiert suffisamment d'énergie cinétique pour vaincre la barrière énergétique entre sites. Dans ce cas, l'adsorption est mobile. Si l'énergie cinétique est inférieure à la barrière énergétique, l'adsorption est localisée.

L'adsorption dépend également de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbat. Un des effets de l'activation

chimique est l'élargissement des pores afin de faciliter l'accès de l'adsorbat. Il faut souligner que la chimie de surface du matériau conditionne l'adsorption, on peut citer le pH_{pzc} (pH de point de charge nulle), les groupements fonctionnels de surface, etc. [11].

II.5.2. La nature de l'adsorbat

La Règle de LUNDELIUS indique que: « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Par exemple, les acides gras inférieurs (de 1C à 4C) sont de mieux en mieux adsorbés à partir de leurs solutions aqueuses, et de moins en moins bien à partir de leurs solutions toluéniques quand le nombre de C augmente. Pour adsorber, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant, considération d'où découlera la théorie solvophobic. La Règle de TRAUBE indique que: «L'adsorption à partir des solutions aqueuses croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues (des acides : formique, acétique, propénoïque, butyrique) ». Ceci est dû à la dimension des molécules, et au « poids » du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne. La longueur de chaîne est plus importante que la forme de celle-ci [11].

II.5.3. pH du milieu

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. En effet, quand le pH est faible la prévalence en solution des protons (H^+) favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire (OH^- élevés), la charge nette de surface sera négative. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé pH_{pzc} (pH du point de charge nulle décrit par Dzombak et Morel 1990). En effet le pH_{pzc} représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe [11] :

- $pH < pH_{pzc}$: la charge de surface nette est positive.
- $pH > pH_{pzc}$: la charge de surface nette est négative

II.5.4. La polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'objet le plus polaire parmi le solvant et l'adsorbant, par exemple, l'alumine est un adsorbant polaire, et le graphite est non-polaire [11].

II.5.5. La température

L'adsorption physique est généralement exothermique, si bien que les résultats sont meilleurs à froid. La chimisorption par contre est endothermique [11].

II.5.6. Cas des mélanges : Notion de compétition

C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption. En général, les eaux usées contiennent plus qu'une espèce polluante. L'adsorption dépend non seulement des constituants du milieu (organiques et inorganiques), mais également de la nature des espèces impliqués, et de leur compétition pour les sites d'adsorption. Habituellement, quand l'adsorption simultanée de plusieurs espèces impliquées est comparée à leur comportement individuel, on constate que l'adsorption est plus faible dans les systèmes concurrentiels. Plus les adsorbats sont fortement adsorbés moins ils sont affectés par la compétition que les adsorbats faiblement adsorbés [11].

II.6. L'adsorption en mode statique

Il existe plusieurs techniques dont les plus utilisées sont le mode discontinu ou batch et le mode continu ou étude en colonne. D'un point de vue expérimental, la manipulation en mode batch est la méthode la plus facile à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire. C'est une méthode qui consiste à mettre en contact un volume fixé de solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies et pouvant être facilement modifiés. En effet quand une solution est mise en contact prolongé avec l'adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide. Le milieu est alors agité pendant un temps donné, puis séparé. La comparaison de la concentration de la solution initiale et du surnageant, souvent par dosage analytique permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé, et donc d'évaluer l'effet des paramètres opératoires sur les performances de l'adsorbant utilisé. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Elle permet aussi de modéliser la cinétique d'adsorption ainsi que de déterminer les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption. L'évaluation de l'efficacité d'un adsorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau, de l'efficacité d'élimination des polluants et du taux de désorption. La capacité d'adsorption et l'efficacité d'élimination permettent de dimensionner l'adsorbeur, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact nécessaire entre l'adsorbant et le polluant. La capacité d'adsorption notée q_t (mg/g) est la quantité de polluant adsorbée à l'instant t (min) par un matériau. Elle est définie par la formule suivante [12-14]:

$$q_t = \frac{(c_i - c_e) \times V}{m} \quad (\text{II.1})$$

L'efficacité d'élimination d'un polluant notée R % est calculée à l'aide du bilan de matière :

$$R(\%) = \frac{(c_i - c_e) \times 100}{c_i} \quad (\text{II.2})$$

Où:

C_i : la concentration initiale de la solution en (mg/l);

C_e : la concentration à l'équilibre de la solution en (mg/l);

m : la masse de l'adsorbant en (g);

V : le volume de solution en (l).

II.7. Classification des isothermes d'adsorption

En phase liquide, les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. La relation obtenue est nommée isotherme d'adsorption. Elle est exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{II.3})$$

Où:

q_e : quantité de l'adsorbat retenu par unité de masse d'adsorbant (mg/g);

V : volume de la solution (l);

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg/l);

m : masse de l'adsorbant (g).

Les mécanismes de remplissage des pores dépendent de la forme des pores et sont influencés par les propriétés de l'adsorbat et par les interactions adsorbant-adsorbant. Ceci se traduit par des isothermes d'adsorption différentes selon le couple adsorbat-adsorbant considéré. Brunauer, Deming et Teller ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en six types. Nous reproduisons cette classification sur la Figure II-2. La concavité initiale des isothermes de type I, II, IV et VI par rapport à l'axe des abscisses traduit des interactions adsorbant-adsorbant fortes par rapport à celles adsorbât- adsorbât [15].

Les isothermes de type I : Sont typiques d'une adsorption en monocouche ou correspondant au remplissage des micropores avec une saturation des sites d'adsorption progressive dès les

faibles concentrations. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus loin. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents.

Les isothermes de type II : Ils se traduisent fréquemment lorsque l'adsorption a lieu sur des supports non poreux ou avec des diamètres de pores plus grands que des micropores. Le point d'inflexion de l'isotherme arrive d'habitude près du remplissage complet de la première monocouche adsorbée, et avec l'augmentation de la pression relative, les couches suivantes sont remplies jusqu'à ce que le nombre de couches soit infini.

Les isothermes de type III : Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation des couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption. Ce type de comportement traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées à l'interaction entre les molécules et le solide.

Les isothermes de type IV : sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles entre molécules. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être remplis que lorsque la première couche est pleine.

Les isothermes de type V : sont aussi caractéristiques d'échantillons microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Une isotherme de type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes. L'interaction entre les molécules d'adsorbat et l'adsorbant étant faible.

Les isothermes de type VI : présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène (hautement uniforme).

Pour l'adsorption en phase gaz, l'isotherme d'adsorption relie la quantité adsorbée (N_a ou Q_a) aux pressions relatives (P/P_o) ; sachant que P est la pression à l'équilibre et P_o la pression de vapeur saturante, comme le montre la figure II.2.

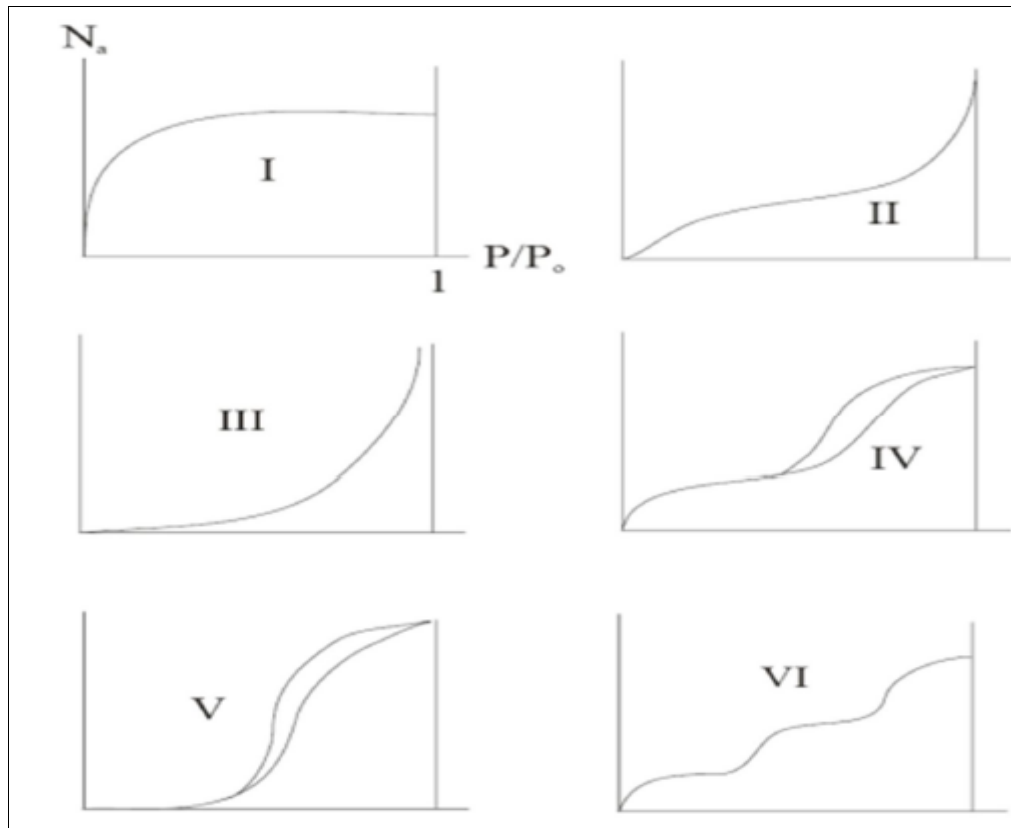


Figure II.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer et al [15].

II.8. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans un système solide-liquide, l'adsorption est le résultat d'un déplacement (un transfert) des molécules de solutés présentes dans la solution, suivi de leur accumulation à la surface du solide, en considérant que la concentration du soluté dans la solution est en équilibre dynamique avec celle accumulée dans le solide. L'étude expérimentale des variations de concentration permet de déterminer des isothermes d'adsorption. On utilise le fait que, à l'équilibre proprement dit, il y a une distribution définie du soluté entre les phases liquide et solide, qui peut être modélisée. En effet, la modélisation mathématique fournit une relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse, caractériser vis-à-vis des molécules sondes utilisées la texture poreuse des échantillons étudiés en terme de volume poreux, de surface externe et de surface totale [16].

On peut classer les équations d'adsorption en mode statique selon leur ordre chronologique d'apparition et également par ordre de complexité théorique et mathématique comme suit : l'équation de Langmuir, Freundlich et BET (Brunauer, Emmett et Teller) [17]. Par la suite d'autres équations ont été développées. Dans notre étude, nous avons développé deux des modèles précédents, le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

II.8.1. Modèle de Langmuir

Langmuir fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. Il a défini l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules, arrivant à la surface et celles quittant la surface.

Ce modèle est appliqué lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et quand il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [18].

L'équation modélisant l'adsorption est la suivante:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.4})$$

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{II.5})$$

Où:

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

q_m : la capacité d'adsorption maximale (mg/g);

C_e ; la concentration à l'équilibre en solution (mg/l);

K_L : la constante d'équilibre de Langmuir (l/mg).

Ainsi, une courbe représentative de (C_e/q_e) en fonction de (C_e) aboutit à une ligne droite de pente $(1/q_m)$ et un ordonné de $(1/K_L q_m)$. Le type de l'isotherme de Langmuir peut être utilisé pour prévoir si l'adsorption est favorable ou défavorable en termes de paramètre d'équilibre R_L [19], qui est défini par l'équation suivante:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (\text{II.6})$$

Ici, C_i (mg/l) est la concentration initiale d'ions métalliques. R_L indique le type d'isotherme, pour être :

Irréversible ($R_L=0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L=1$) ou défavorable ($R_L > 1$).

II.8.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience [20]. Le modèle d'adsorption de Freundlich est représenté par la formule suivante:

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.7})$$

La forme linéaire de l'équation peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{II.8})$$

Où:

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

K_F : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide.

$1/n$: Constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant.

Le graphe décrivant $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$ donne une droite de pente n , dont l'ordonnée à l'origine est $\log K_F$. Le paramètre n de Freundlich est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple adsorbant/adsorbât: pour $n > 1$, l'adsorption est quantitativement plus importante et pour $n < 1$ elle est plus faible [15].

II.9. Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q_t à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont comme suit:

II.9.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre [21], exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.9})$$

Où:

K_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1});

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g);

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation (II.9) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{II.10})$$

II.9.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre [22]. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.11})$$

Où:

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g. mg/min) ;

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation (II.11) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t \quad (\text{II.12})$$

II.10. Les principaux adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts

pratiques. Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice, les argiles et les alumines activées.

II.10.1. Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de pyrolyse suivis de processus d'activations dûment contrôlés [24].

II.10.2. Les zéolites

Les zéolites sont des alumino-silicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Les zéolites se distinguent par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme, d'où le nom de tamis moléculaire [25]. Les zéolites ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le calcium (Ca^{+2}), le lithium (Li^+), etc. La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolites ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. En règle générale, une zéolite riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires tandis qu'une zéolite pauvre en aluminium est plutôt hydrophobe et adsorbe les hydrocarbures [24]. Les ions contenus dans les zéolites peuvent être substitués par d'autres types d'ions et cette modification peut changer les propriétés d'adsorption des zéolites pour les rendre plus adéquates à des applications spécifiques.

II.10.3. Les gels de silice

Les gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles, et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, et le traitement du gaz naturel [24].

II.10.4. Les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes [24].

II.10.5. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage [24].

II.10.6. Les adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques [24].

Les principales propriétés physiques des adsorbants sont données dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Principales caractéristiques physiques des adsorbants [24].

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg/m ³)
Charbons actifs	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8	300 à 600
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4	600 à 750
Gel de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4.0 à 20	0.4 à 0.6	400 à 700

II.11. Critères de sélection pour les adsorbants

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères:

- **Sélectivité** : Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants. Plus ces sélectivités sont grandes, plus la séparation sera facile et plus les procédés seront performants au niveau des rendements ou des énergies à mettre en jeu mais aussi des productivités.

- **Capacité** : Il s'agit des quantités adsorbées des constituants lourds à éliminer dans les

conditions de l'alimentation. Plus ces capacités sont grandes, plus les productivités seront importantes et moins les coûts d'investissement seront élevés.

- Cinétiques : La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et de diminuer les investissements. De ce fait, un bon adsorbant doit donc posséder non seulement des propriétés thermodynamiques intéressantes mais aussi des propriétés cinétiques satisfaisantes.

- Résistances mécanique, chimique et thermique : Les adsorbants doivent être résistants à l'attrition, au changement des conditions opératoires (pression et température), aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.

- Coûts de fabrication : Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

- Régénérabilité : Pour les procédés avec régénération, les adsorbants doivent être faciles à régénérer. La régénérabilité d'un adsorbant affecte directement la respiration (différence entre les quantités adsorbées à la fin de la phase d'adsorption et à la fin de la phase de désorption) et détermine la capacité utile d'un adsorbant. La régénérabilité d'un système d'adsorption est essentiellement caractérisée par la forme des isothermes d'adsorption [5].

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 deux modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. Nous avons également présenté les modèles cinétiques d'adsorption. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, et parmi les adsorbants les plus répandus, on trouve les charbons actifs, matériaux préparés et utilisés dans ce travail.

Références bibliographiques

- [1] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat en science, Agadir, 2008.
- [2] M. El Azzouzi. Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, thèse de doctorat d'état, Université Mohammed V-Agdal Rabat-Maroc, 1999.
- [3] E. Mechrafi. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, thèse de Doctorat, université Mohammed V Rabat-Maroc, 2002.
- [4] M.H. Rachidi. Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques, mémoire de CEA, 1994.
- [5] S. Lian-Ming SUN, M. Francis. Adsorption- aspects théoriques, procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines, techniques de l'ingénieur, (J 2730), 2003.
- [6] K.E. Noll, V. Gounaris, W.S. Hou. Adsorption technology for air and water pollution control, Lewis, Chelsea, USA, 1992, p 1-22.
- [7] L. Robert. Opération unitaire- désorption, techniques de l'ingénieur, (J2730), 1989.
- [8] Z. Marzougui. Elaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption, thèse de doctorat en chimie, université de Sfax , 2016.
- [9] W.J. Weber, B.M. Vanvliet. In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1, 2010.
- [10] A. Reffas. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de Café, thèse de doctorat en sciences en génie des procédés , université Mentouri Constantine, 2010.
- [11] F. Edline. L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, 2^{ème} édition, Liège, édition Cebedoc Editeur, 1992.
- [12] Y. Feng, J.L Gong, G.M. Zeng, Q.Y. Niu, H.Y. Zhang, C.G. Niu, J.H. Deng, M. Yan. Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents, Chemical Engineering journal, 162 (2010) 487- 494.
- [13] S.H. Huang , D.H. Chen. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent, Journal of Hazardous Materials, 163(2009) 174-179.

-
- [14] Y.T. Zhou, H.L. Nie, C.B. White, Z.Y. He, L.M. Zhu. Removal of Cu^{+2} from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid, *Journal of Colloid and Interface Science*, 330 (2009) 29-37.
- [15] K. S. W. Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2201-2218.
- [16] R. Papin. Transfert de matière, *Adsorption physique des vapeurs par les solides, technique de l'ingénieur*, (J1730), 2000.
- [17] J. Fripiat, A. JELLI, J. Chaussidon. *Chimie physique des phénomènes de surface, application aux oxydes et silicates*, Paris, Masson et Cie, 1971.
- [18] I. Langmuir. Modelisation of adsorption, *Physical Review*, 6 (1915) 79-80.
- [19] H. Yong-Meia, C. Man, H. Zhong-Bo. Effective removal of Cu(II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 184(2010) 9- 392.
- [20] H. Freundlich. Adsorption in Solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 57 (1906) 384-410.
- [21] S.A. Khan, R. Rehman, M.A. Khan. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite, *Waste Management*, 15 (1995) 271–282.
- [22] Ho. YS, McKay G. Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. *Adsorption Science and Technology*, 16 (1998) 943–55.
- [23] M.D.Levan, G.Carta, M.Y. Carmen. Adsorption and ion exchange dans Perry's, *Chemical Engineers' Handbook*, 7^{ème} édition, New York, McGraw-Hill, 1997.
- [24] J.M. Coulson, J.F. Richardson. *Chemical reactor design, biochemical reaction engineering including computational techniques and control*, *Chemical Engineering Technical Series 3*, 2^{ème} édition, 1979.
- [25] E. Koller. *Génie chimique*, 2^{ème} édition, Paris, édition Dunod, 2005.
-

Chapitre III

*Donnés bibliographiques sur
la biomasse et les charbons
actifs*

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons particulièrement à la composition et aux propriétés de la biomasse lignocellulosique, en insistant sur les caractéristiques essentielles pour la production des charbons actifs. La biomasse, qui a fait l'objet de notre étude est la biomasse sèche d'origine végétale, généralement appelée biomasse lignocellulosique. Tout d'abord, nous allons présenter la structure générale d'un biomatériau d'origine végétale, puis les résultats d'études de la possibilité de décomposition thermique de ce matériau, et enfin la possibilité de leur transformation en charbons actifs.

III.2. La biomasse

III.2.1. Définition

La biomasse désigne l'ensemble des matières organiques pouvant se transformer en énergie. On entend par matières organiques aussi bien les matières d'origine végétale (résidus alimentaires, bois, feuilles), que celles d'origine animale (cadavres d'animaux, êtres vivants du Sol, etc.). Il existe trois formes de biomasse présentant des caractéristiques physiques très variées :

- Les biomasses solides (ex : paille, copeaux, bûches) ;
- Les biomasses liquides (ex : huiles végétales, bioalcools) ;
- Les biomasses gazeux (ex : biogaz).

La biomasse est une réserve d'énergie considérable née de l'action du soleil grâce à la photosynthèse. Elle existe sous forme de carbone organique, sa valorisation se fait par des procédés spécifiques selon le type de constituant.

III.2.2. Composition élémentaire de la biomasse

La biomasse est un composé organique essentiellement constitué de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O), d'azote (N) et de matières minérales (MM). La composition de différentes biomasses lignocellulosiques est présentée dans le tableau III.1. Les proportions de carbone, d'hydrogène et d'oxygène varient d'un type de biomasse à un autre mais restent relativement semblables : environ 50 % C, 40 % de O et 6 % de H. Les biomasses contiennent très peu de N (de 0.4 à 1.2 % environ).

Le pourcentage de matières minérales dans les biomasses peut varier dans de grandes proportions, par exemple, les bois (regroupés en familles de résineux et feuillus) contiennent peu de matières minérales. La littérature indique également que la nature de cette matière minérale varie beaucoup d'une biomasse à une autre [1]. La matière minérale se trouve généralement sous forme de sels ou d'espèces inorganiques liées à des espèces organiques.

Les principaux éléments présents dans la matière minérale des biomasses sont généralement à base de calcium (Ca), de silicium (Si) et de potassium (K) [2-4].

Tableau III.1: Compositions de quelques biomasses lignocellulosiques [5].

Types de biomasses	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Références
Coque de noix de Palme	29.70	16.90	53.40	[6]
Coque de noix de Coco	48.90	19.80	30.10	[7]
Bois d'eucalyptus	57.30	16.80	25.90	[8]
Bois d'épinette	50.80	21.20	27.50	[9, 10]
Bois de chêne	45.80	31.80	21.90	[8]
Bois de hêtre	45.80	31.80	21.90	[11]
Noyau d'abricot	39.75	34.50	25.75	[12]
Noyau de pêche	26.60	24.30	47.70	[13]

III.2.3. Principaux composants de la biomasse lignocellulosique

La matière lignocellulosique est le constituant principal de la paroi cellulaire des plantes. Elle est la source de carbone renouvelable la plus abondante de la planète, elle se constitue de trois composés majeurs [14] :

➤ **La cellulose** : La cellulose est un glucide. Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur terre. Elle est un polymère pur, consistant en unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14000) (figure III.1) [15].

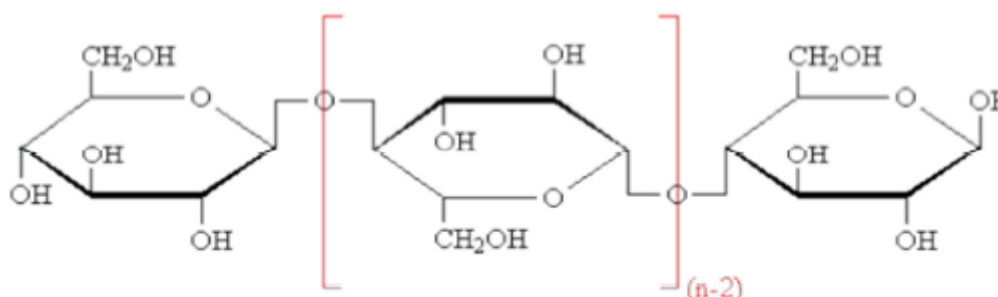


Figure III.1. Représentation schématique de la cellulose [16,17].

➤ **L'hémicellulose** : Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire.

Différemment à la cellulose, les hémicelluloses se composent de différentes unités de monosaccharide. En outre, les chaînes de polymère des hémicelluloses ont des branches courtes et ils sont amorphes. En raison de la morphologie amorphe, les hémicelluloses sont partiellement solubles dans l'eau. Les hémicelluloses sont dérivées principalement des chaînes des sucres de pentose, et agissent comme le ciment liant les micelles et la fibre de cellulose [18]. Parmi le sucre le plus important des hémicelluloses, la xylose comme l'indique la figure III.2.

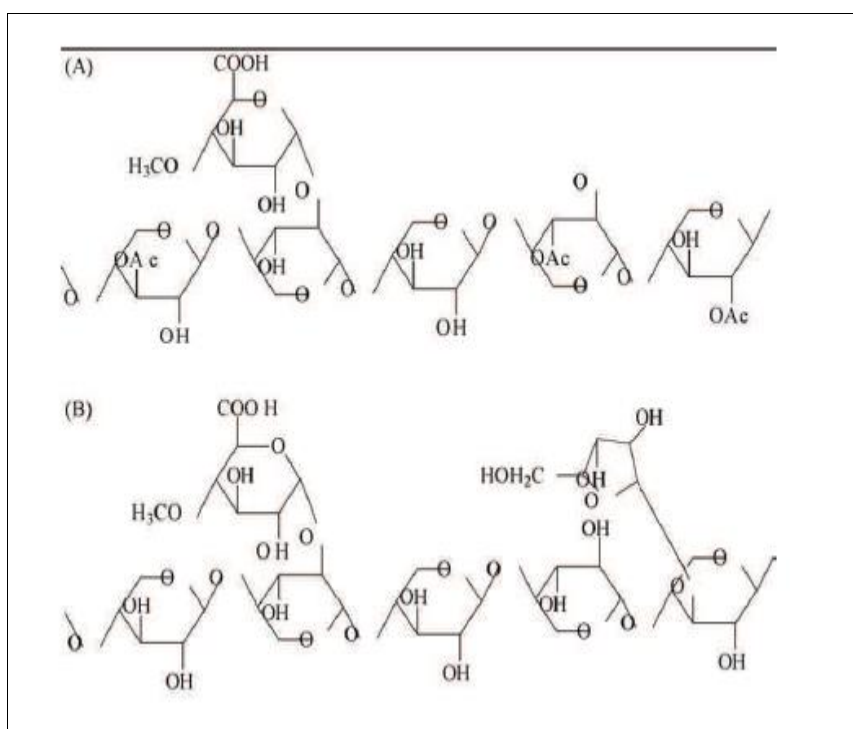


Figure III.2. Illustration schématique des xylènes : (A) structure partielle de xylène de bois dur, et (B) structure partielle de xylène de bois tendre [19].

➤ **La lignine** : la lignine est un polymère amorphe réticulé d'une structure complexe [5]. C'est un groupe de composés chimiques appartenant aux composés phénoliques, c'est un hétéropolymère tridimensionnel résistant, formé de monomères du type phénylpropane assemblés au hasard pour former une grosse molécule complexe, non hydrolysables (Figure III.3).

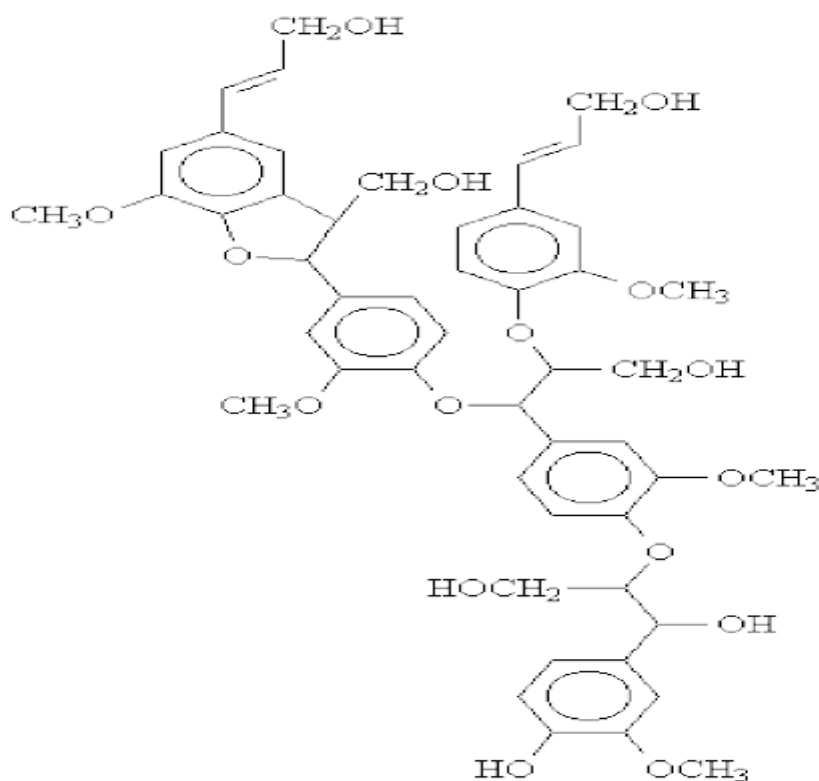


Figure III. 3. Structure de la Lignine [20].

III.3. Transformation d'un matériau végétal en charbon actif

Une grande partie des charbons actifs du commerce sont produits à partir de la biomasse lignocellulosique notamment les coques, le bois, résidus agricoles, agroalimentaires etc.

III.3.1. Le charbon actif comme adsorbant

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [21] notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface [22]. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de la méthode de préparation et des conditions de traitement (température de pyrolyse, temps d'activation, etc.). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grains, poudres, ou fibres. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, et d'autres résidus d'agriculture sont utilisés comme précurseurs pour la préparation des charbons actifs [23]. Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte

deux grandes étapes : la pyrolyse et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, étape, permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon [22].

III.3.2. Propriétés physico-chimiques des charbons actifs

III.3.2.1. Microstructure des charbons actifs

Les charbons sont de différentes taille de pores, avec une microstructure poreuse qui constitue un réservoir potentiel actif, ils présentent une structure amorphe proche du graphite plus ou moins reliés entre eux, ils se caractérisent par une grande surface pour adsorber de nombreuses molécules simples ou complexes dans une phase gazeuse ou liquide.

III.3.2.2. Porosité des charbons actifs

La porosité des charbons actifs est caractérisée par la mesure de plusieurs paramètres tel que la surface spécifique exprimée en m^2/g , le volume des pores exprimé en cm^3/g , la forme géométrique et la distribution de la taille des pores. La surface spécifique des charbons actifs correspond à l'étendue de la surface (externe et interne) accessible par un atome ou une molécule sonde par unité de masse du solide. Classiquement, la mesure de la surface spécifique se fait avec l'azote qui sert de molécule sonde de référence. Cette surface spécifique peut aller au-delà de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. Le volume poreux correspond à l'espace intragranulaire et au vide des pores au sein de la particule. Ce volume poreux peut atteindre $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ [24]. En fonction de la nature du précurseur et du mode de préparation, les charbons actifs ont une masse volumique qui peut varier de $0.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ jusqu'à $0.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ avec des pores intragranulaires qui peuvent varier en taille et en forme. La connaissance du diamètre des pores et leur volume ont un intérêt particulier puisqu'ils interviennent dans les phénomènes de stockage de gaz et d'adsorption de polluants de diverses tailles moléculaires en phase liquide ou gazeuse.

Une classification des pores en fonction de leur diamètre moyen a été adoptée par l'Union Internationale de la Chimie Pure Appliquée (IUPAC) [25], comme le montre le tableau ci-dessous :

Tableau III.2: Classification de la taille des différents pores des charbons actifs selon l'IUPAC [26].

Taille des pores	Diamètre (Å)	Volume poreux (cm ³ /g)
Macropores	Supérieur à 500	0,2 - 0,5
Mésopores	Compris entre 20-500	0,1 - 0,4
Micropores	Inférieur à 20	0,2 - 0,6

III.3.2.3. Les mécanismes d'adsorption des polluants sur le charbon actif

Les principaux mécanismes d'adsorption rapportés dans la littérature sont : les interactions électrostatiques, les échanges ioniques, la complexation de surface, la formation de liaison hydrogène et d'autres types d'interaction comme les liaisons faibles de Van der Waals. La chimie de surface des charbons actifs joue un rôle important dans la détermination de leurs performances d'adsorption. Le précurseur et la nature de l'agent activant ont un effet important sur les propriétés chimiques de la surface des charbons actifs. La présence de plusieurs groupes fonctionnels sur la surface d'un charbon actif (par exemple, carboxylique, carbonyle, hydroxyle, éther, la lactone, anhydride) implique la présence de nombreux types d'interactions polluant-charbon actif [27].

III.3.3. Paramètres influents sur la capacité d'adsorption des charbons actifs

La capacité d'adsorption d'un charbon actif est la quantité de polluants que le charbon actif peut adsorber dans des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu pour estimer l'efficacité d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole de polluants adsorbés par gramme (g) de charbon actif. La capacité d'adsorption d'un charbon actif pour le traitement en phase liquide dépend de deux types de paramètres : ceux qui sont relatifs aux charbons actifs et ceux qui sont relatifs aux polluants, et à sa concentration dans l'effluent à traiter. Parmi les paramètres relatifs à l'adsorbant (charbon actif), et ayant un effet sur le mécanisme d'adsorption :

- la surface spécifique et le volume des pores sont très influents. Plus la surface spécifique est grande plus la capacité d'adsorption de l'adsorbant est élevée. Il en est de même du volume des pores. Ceci peut s'expliquer par le fait que plus la surface spécifique augmente, plus le nombre de site actif est grand [28].

- La nature chimique de la surface du charbon actif est également très importante puisque qu'en fonction des groupements fonctionnels présents sur la surface du charbon actif et du type de polluant à éliminer, l'adsorption peut diminuer ou augmenter [28].

- La masse de charbon actif à utiliser est importante puisque plus la masse de charbon actif augmente plus le taux d'adsorption augmente. L'augmentation de la masse de charbon entraîne celle de la surface spécifique ou de la surface d'échange donc plus de site d'adsorption sont disponible [28].

III.3.4. Voies de fabrication des charbons actifs

III.3.4.1. La pyrolyse

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées entre 400 et 1000°C, sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux).

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. Cette étape sert à éliminer, par pyrolyse [29], les espèces autres que le carbone, notamment l'hydrogène, l'oxygène, des traces de sulfure ou d'azote sous forme de produit volatil [30, 31].

Le produit obtenu par pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employée comme adsorbant sans une activation supplémentaire. Les atomes oxygène et hydrogène sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces derniers donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé [32].

Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysat sont :

- La vitesse de chauffage du four ;
- La température finale de pyrolyse ;
- Le temps de résidence dans le four (le temps de séjour) ;
- La nature du matériau de départ ;
- La taille des particules ;
- La décomposition thermique des composants chimiques ;
- Le traitement préalable réalisé dans les matériaux original.

III.3.4.2. L'activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume poreux en élargissant le diamètre des pores créés lors de la pyrolyse. L'activation sert à accroître le nombre de sites actifs nécessaires à l'adsorption [30], elle supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation.

En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un matériau poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (taux d'activation) appelé « burn-off ».

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

Le taux de « Burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation. La température finale détermine la perte de masse [33].

Deux types d'activation se distinguent : l'activation physique et l'activation chimique.

a) L'activation physique

L'activation physique permet, grâce à l'action d'un oxydant (eau, oxygène, air, dioxyde de carbone, etc.), à une température supérieure ou égale à la température de pyrolyse (750°C - 1000°C) [29, 34, 35], de développer la structure microporeuse en éliminant les résidus de la pyrolyse contenus dans les micropores. Cette réaction consomme un nouveau plan de carbone et augmente la microporosité.; sous atmosphère inerte, par des agents oxydants tels que la vapeur d'eau, le CO₂, l'air ou un mélange de gaz, l'agent activant oxyde les parties les plus réactives du carbone sous forme de CO ou CO₂, cette seconde phase conduit à l'ouverture des pores et à une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m²/g). Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de taille de pore homogène dans tout le volume du matériau.

Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

L'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges [36].

b) L'activation chimique

L'activation chimique est un autre procédé d'obtention des charbons actifs. Elle consiste à imprégner le matériau de départ à partir d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, hydroxyde de potassium, etc.). Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400 °C et 800 °C, lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. L'activation chimique s'effectue en même temps que la

pyrolyse sous atmosphère inerte entre 400 et 600 °C, après imprégnation du précurseur par un agent activant. Ces agents activant sont en général des acides de Lewis (chlorures de zinc, aluminium, fer, etc.), des sels d'acides (acides sulfurique, phosphorique, borique, etc.) ou des carbonates des métaux alcalins [34, 37, 38]. Ces agents sont ajoutés en grandes quantités, puis éliminés par lavage. 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 [37]. En effet, avec l'acide phosphorique, la microporosité de la fibre du charbon actif sera prédominante, surtout pour de fortes concentrations en agent activant [39].

III.4. Modification des matériaux carbonés

Les matériaux carbonés sont largement utilisés dans l'industrie comme adsorbants, catalyseurs ou supports de catalyseur. Les avantages de ces matériaux sont multiples. D'abord, étant produits à partir de déchets ou de biomasses, leur coût de production est faible. Ensuite, leur propriétés physico-chimiques (porosité, espèces minérales, groupes oxygénés) sont intéressantes pour de nombreuses applications. Enfin, ces propriétés peuvent être facilement modifiées en fonction des applications visées.

Deux types de modifications sont fréquemment utilisés : l'imprégnation et l'oxygénation.

III.4.1. L'oxygénation

L'oxygénation vise à greffer des groupes fonctionnels oxygénés à la surface du pyrolysat par chimisorption d'atomes d'oxygène issus d'un agent oxydant. Les méthodes d'oxygénation peuvent être divisées en deux familles : les imprégnations humides et les traitements secs.

En imprégnation humide, l'utilisation de puissants oxydants permet d'ajouter de nombreux groupes oxygénés mais diminue la surface spécifique du matériau. Les agents oxydants les plus utilisés sont des solutions d'acide nitrique (HNO_3), d'acide phosphorique (H_3PO_4) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [40-42].

Les traitements secs en phase gazeuse sont connus pour augmenter la surface spécifique du pyrolysat tout en permettant une chimisorption d'oxygène comparable à celle obtenue en phase liquide [43, 44]. Les oxydants les plus utilisés en phase gazeuse sont l'oxygène (O_2), l'ozone (O_3), et le protoxyde d'azote (N_2O). Le développement de la porosité au cours de l'étape d'oxygénation reste faible par rapport à l'étape d'activation.

III.4.2. L'imprégnation

L'imprégnation est une méthode permettant de modifier la chimie du pyrolysat en ajoutant des éléments actifs à sa surface. Ces espèces actives sont sélectionnées en fonction de l'application visée. Généralement, les espèces imprégnées sont des espèces métalliques (Ni,

Fe, Co). Il existe différentes méthodes d'imprégnation. L'imprégnation est dite «a sec» lorsque le volume de la solution d'imprégnant est égale au volume poreux du solide (ou support). Ainsi, toutes les espèces en solution pénètrent par capillarité dans le réseau poreux du support. Lorsque le volume d'imprégnant est supérieur au volume poreux du support, l'imprégnation est dite «humide» ou «en excès de solvant». L'imprégnant est ensuite évaporé par séchage. Les solides peuvent aussi être imprégnés par la méthode de «précipitation» par laquelle la solution d'imprégnant est mise en contact avec le pyrolysate et précipitée par ajout d'une base [45].

III.4.2.1. Les métaux de transition

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique, ils constituent essentiellement le bloc d. Le bloc d est situé entre les groupes 2 et 13 de la classification périodique et comporte trois lignes de 10 éléments (éléments 3d, 4d, 5d), dont la première se situe à la quatrième ligne de la classification [46]. Leurs métaux et alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques remarquables utilisés dans la vie de tous les jours (fer, cuivre, zinc, etc.). Ils ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaison, des complexes moléculaires de structures très variables. Ils sont très utilisés pour leur réactivité en catalyse et comme centres actifs en chimie biologique (métalloprotéines). Le fer est, fait partie de ces métaux, c'est le plus abondant et le plus utilisé.

III.4.2.2. Métaux de transition incorporés sur le charbon actif

Pour améliorer l'économie du procédé de dépollution des eaux, une solution efficace consiste à utiliser du simple charbon actif à la fois comme adsorbant et catalyseur (très peu coûteux). L'imprégnation des charbons actifs avec des métaux et leurs oxydes, dispersés dans des particules très fines, transforme l'adsorbant en catalyseur très efficace pour certains procédés industriels.

Dans le domaine d'adsorption, l'incorporation des métaux de transition peu coûteux à la surface du charbon actif apparaît comme une première piste. Des travaux précédents ont montré que l'imprégnation pourrait aider à préserver la structure poreuse du charbon actif tout en accélérant la vitesse d'élimination du polluant et en améliorant la capacité d'adsorption [47].

Dans cette optique, la fonctionnalisation du charbon actif issu de la biomasse locale avec un métal de transition (le fer), pour l'adsorption du chrome hexavalent est une voie prometteuse pour obtenir de nouveau matériau poreux multifonctionnel, combinant l'adsorption et la catalyse pour une élimination efficace du polluant.

III.5. Résultats d'études critiques des travaux réalisés sur l'adsorption du Cr(VI)

Le tableau III.3 représente quelques applications des biomatériaux dans le domaine d'adsorption du Cr(VI).

Tableau III.3: Adsorption du Cr(VI) sur les matériaux lignocellulosiques.

Matériaux Adsorbants	q_{\max}	pH	T (K)	Isotherme	Model cinétique	Caractérisation du matériau	Réf
Fe- charbon de bambou	33.10 (mg/g)	5.0	288	Modèle de Langmuir	modèle de pseudo-second ordre	XRD, FTIR BET, MEB	[48]
Fe- peau d'orange	05.37 (mg/g)	1.0	298	Modèle de Langmuir	-	MEB,EDS, TEM, XPS	[49]
<ul style="list-style-type: none"> • AC-Fe • AC-Al • AC-Mn AC (canne de Provence)	34.39 (mg/g) 33.74 (mg/g) 33.67 (mg/g)	5.38 5.38 5.38	-	Modèle de Freundlich	modèle de pseudo-second ordre	XRD, FTIR BET, MEB, XPS.	[50]
Co- charbon de bambou	45.45 (mg/g)	5.0	288	Modèle de Langmuir	modèle de pseudo-second ordre	XRD, SEM, EDS, FTIR, BET.	[51]
Ficus carica modifié par l'acide acétique	28.90 (mg/g)	3.5	-	Modèle de Langmuir	modèle de pseudo-second ordre	FTIR, ATG, XRD.	[52]
Son de blé modifié par l'acide tartrique	05.28 (mg/g)	2.2	-	Modèle de Freundlich	-	-	[53]
Coquilles de noix modifiés par l'acide citrique	0.5960 (mmol/g)	2.0	-	Modèle de Langmuir	-	-	[54]
Graines de tournesol modifiés par ZnCl ₂	86.10 (mg/g)	2.5	-	Modèle de Langmuir	modèle de pseudo-	FTIR, BET MEB	[55]

					second ordre		
Charbon actif de peau de grenade . (activé chimiquement par H ₂ SO ₄)	35.20 (mg/g)	1.0	298	Modèle de Langmuir	modèle de pseudo-second ordre	-	[56]
Charbon actif de fécule de pomme de terre. (activé chimiquement par HNO ₃)	28.80 (mg/g)	1.0	-	Modèle de Freundlich	modèle de pseudo-second ordre	MEB, FTIR	[57]
<ul style="list-style-type: none"> • Charbon actif de Bois d'acacia mangium (activé physiquement en présence de CO₂) • Charbon actif de noyaux de datte (Phoenix dactylifera) (activé physiquement en présence de CO₂) 	37.16 (mg/g) 32.76 (mg/g)	2.0	313	Modèle de Freundlich	modèle de pseudo-second ordre	MEB, FTIR ATG, DRX BET.	[58]
Charbon actif de noyau de pêche (activé physiquement avec la vapeur d'eau)	143 (mg/g)	2.0	298	-	-	BET, FTIR MEB.	[59]

III.6. Conclusion

A partir des données bibliographiques présentées dans ce chapitre, nous pouvant confirmer la possibilité d'utilisation de différentes biomasses végétales disponibles localement pour la production de charbons actifs dans l'objectif non seulement de réduire son coût de production, mais aussi pour diminuer l'impact environnemental des déchets agricoles

et industriels. En général, deux méthodes d'activations chimique ou physique, peuvent être utilisées pour la préparation

des charbons actifs à partir de matières lignocellulosiques. La possibilité de modifier leurs propriétés physico-chimiques par différents procédés font des charbons actifs des matériaux intéressants pour la dépollution des eaux.

La synthèse des travaux présentés dans ce chapitre, montre que la préparation des charbons actifs modifiés à partir de matériaux lignocellulosiques, riches en carbone, est possible et peut efficacement contribuer à l'amélioration des caractéristiques de ces matériaux adsorbants.

Références bibliographiques

- [1] C. Couhert. Pyrolyse flash à haute température de la biomasse lignocellulosique et de ses composés - production de gaz de synthèse, école des Mines de Paris, 2007.
- [2] B. Brendon, Miller. Partitioning of trace elements during the combustion of coal and biomass in a suspension-firing reactor, *Fuel*, 2 (2002) 159-171.
- [3] I. Obernberger. From waste to raw material-the route from biomass to wood ash for cadmium and other heavy metals, *Journal of Hazardous Materials*, 50 (1996) 157-168 .
- [4] R.Richaud. Comparison of trace element contents in low-temperature and high temperature ash from coals and biomass, *Fuel*, 83 (2004) 2001–2012.
- [5] M. Gueye. Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau, thèse de doctorat en énergie, France, 2015.
- [6] W.M. Daud , W.S. Ali. Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell *Bioresource Technology*, 93 (2004) 9-63.
- [7] B. Kamarova, Sh. Sarymsakov. Preparation of activated charcoal from walnut shells, *Solid Fuel Chemistry*, 42 (2008) 6-183.
- [8] A. Demirba. Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. *Energy Converse Manage*, 44 (2003) 6-1481.
- [9] M. Kumar, R. C. Gupta. Properties of Acacia and Eucalyptus woods, *Journal of Materials Science Letters* 11 (1992) 40-1439.
- [10] Y. Ngernyen, C. Tangsathitkulchai, T.M. Korean. Porous properties of activated carbon produced from Eucalyptus and Wattle wood by carbon dioxide activation, *Journal of Chemical and Engineering*. 23 (2006) 54-1046.
- [11] M. Jagtoyen, F. Derbyshire. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation, *Carbon*, 36 (1998) 1085-1097.
- [12] M. Soleimani. Agricultural waste conversion to activated carbon by chemical activation with phosphoric acid, *Chemical and Engineering Technology*, 30 (2007) 54-649.
- [13] Y. Munoz-Gonzale. Activated carbons from peach tones and pine sawdust by phosphoric acid activation used in clarification and decolorization processes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84 (2009) 39-47.
- [14] M. Donohue, P. Debeire. *La chimie verte*, Editions Tec & Doc-Lavoisier, 2006, 21-39.
- [15] A. Demirbas. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass, *Energy Converse Manage*, 41 (2000) 633–646.

-
- [16] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze et W. Wagenknecht. Comprehensive cellulose chemistry, Editions Wiley-VCH 1998, <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cellulose>, le 18 janvier 2007.
- [17] E. Fernandez Ibañez. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, thèse doctorale, université de Neuchâtel, France, (2002), 9-10.
- [18] O. Theander, R.P. Overand, T.A. Mile, L.K. Mudge. Fundamentals of thermochemical biomass conversion, Elsevier Applied Science Publisher, New York, (1985).
- [19] A. Demirbas. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review Journal of Hazardous Materials, 157(2008) 220–229.
- [20] R. PRAT, M. Mosiniak, JC. Roland. La paroi primaire de la cellule végétale, "Biologie et Multimédia", <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/paroi/index.htm>, 16 décembre 2004.
- [21] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York, (1988).
- [22] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon, Waste Management, 27 (2007) 1129-1138.
- [23] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [24] Y. Chen, Y. Zhu, Z. Wang, Ying Li, Lili Wang, Lili Ding, Xiaoyan Gao, Yupeng Guo. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemicalthermal process, A review advances in Colloid and Interface Science, 163 (2011) 39-52.
- [25] K. S. W. Sing D, H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemeniewska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special reference to the determination of surface area and porosity, Pure Applied Chemistry, 57 (1985) 603-619
- [26] F. Rouquerol, J. Rouquerol. Chapter 4 - Interpretation of physisorption isotherms at the gas-solid interface. Academic Press, London, 1999.
- [27] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang. Preparation of highly microporous carbons from fire wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water, Separation and Purification Technology, 47 (2005) 10-19.
- [28] JM. Dias , MC. Alvim-Ferraz, MF. Almeida , Rivera-Utrilla J, M. Sánchez-Polo . Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment, A review Journal of Environmental Management, 85 (2007) 833-846.

-
- [29] N.M.Osmond. Activated carbon fiber adsorbent materials, *Adsorption Science & Technology* 18 (2006) 529-539.
- [30] K. Willeke, S.A. Grinshpun, V. Ulevicius, S. Terzieva, J. Donnelly, S. Stewart, A. Juozaitis. Microbial stress, bounce and reaerosolization in bioaerosol samplers, *Journal of Aerosol Sciences* 26 (1995) 883-884.
- [31] F. Rodriguez-Reinoso. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon* 36 (1998) 159-175.
- [32] M.ABD. Slasli. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approche théorique et expérimentale, thèse de doctorat sciences chimie-physique de l'université de Namur (NEUCHÂTELL), 2002.
- [33] C.E. Byrne, D.C. Nagle. Carbonized wood monoliths-Characterization, *Carbon*, 35 (1997) 267-273.
- [34] S.J. Park, K.D. Kim. Influence of activated temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites, *Carbon*, 39 (2001) 1741-1746.
- [35] M. Molina-Sabio, M. Gonzalez. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon, *Carbon*, 34 (1996) 505-509.
- [36] A. Oya, S. Yoshida. Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt, *Carbon*, 33 (1995) 1085-1090.
- [37] T. Wigmans. Industrial aspects of production and use activated carbons, *Carbon*, 27 (1989) 13-22.
- [38] Y.K. Ryu, K.L. Kim, C.Ha. Lee. Adsorption and desorption of nhexane, methyl ethyl ketone and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide, *Industrial and Engineering Chemistry*, 39 (2000) 2510-2518.
- [39] R.Fual. Studies on structure of activated carbon fibers activated by phosphoric acid, *Applied Polymer Science* 87 (2003) 2253-2261.
- [40] A. El-Hendawy. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75 (2006) 66-159.
- [41] Z. Xianglan, D. Shengfu, L. Qiong, Z. Yan, C. Lei . Surface functional groups and redox property of modified activated carbons, *Journal of China University of Mining and Technology*, 21 (2011) 4-181.
- [42] Otake Y, Jenkins RG. Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a

- microporous carbon by air and nitric acid treatment. *Carbon*, 31 (1993) 21-109.
- [43] M. Ducouso, E. Weiss-Hortala, A. Nzihou, M.J. Castaldi. Reactivity enhancement of gasification biochars for catalytic applications, *Fuel*, 159 (2015) 9- 491.
- [44] J.L. Figueiredo, MFR. Pereira, MMA. Freitas, JJM. Orfao. Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon* 37 (1999) 1379–1389.
- [45] T.J. Bandosz, A. Bagreev, F. Adib, A. Turk. Unmodified versus Caustics- Impregnated Carbons for Control of Hydrogen Sulfide Emissions from Sewage Treatment Plants. *Environ Science Technology*, 34 (2000) 74-1069.
- [46] M. Boukelkoul. Propriétés magnéto-optiques des couches ultraminesces et des slabs à base de métaux de transition, thèse de doctorat en science , université Sétif 1, 2013.
- [47] R.C. Bansal, M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis Group, 2005.
- [48] X.J. Wang, Y. Wang, X. Wang, M. Liu. Microwave-assisted preparation of bamboo charcoal-based iron-containing adsorbents for Cr(VI) removal, *Chemical Engineering Journal*, 174 (2011) 326– 332.
- [49] G. López-Téllez, C.E. Barrera-Díaz, P. Balderas-Hernández, G. Roa-Moralesa, B. Bilyeu. Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by iron nanoparticles embedded in orange peel pith, *Chemical Engineering Journal*, 173 (2011) 480– 485,
- [50] Y. Suna, Q. Yuea, Y. Maob, B. Gaoa, Y. Gaoa, L. Huang. Enhanced adsorption of chromium onto activated carbon by microwave-assisted H₃PO₄ mixed with Fe/Al/Mn activation, *Journal of Hazardous Materials* , 265 (2014) 191– 200.
- [51] Y. Wang, X.J. Wang, M. Liu, X. Wang, Z. Wu, L.Z. Yang, S.Q. Xia, J.F. Zhao. Cr(VI) removal from water using cobalt-coated bamboo charcoal prepared with microwave heating, *Industrial Crops and Products*, 39 (2012) 81– 88.
- [52] V. Kumar Gupta, D. Pathania, S. Sharma, S. Agarwal, P. Singh. Remediation of noxious chromium (VI) utilizing acrylic acid grafted lignocellulosic adsorbent, *Journal of Molecular Liquids*, 177 (2013) 343–352.
- [53] K. Kaya, E. Pehlivan, C. Schmidt, M. Bahadi. Use of modified wheat bran for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions, *Food Chemistry*, 158 (2014) 112–117.
- [54] T. Altun, E. Pehlivan. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells, *Food Chemistry*, 132 (2012) 693–700.
- [55] Z. Zou , Y. Tang, C. Jiang, J. Zhang. Efficient adsorption of Cr(VI) on sunflower seed hull derived porous carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, xxx

(2015) xxx–xxx.

- [56] A. El Nemr. Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 132–141.
- [57] S. S.Pillai, M.D. Mullassery, N.B. Fernandez, N. Girija, P.Geetha, M. Koshy. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by chemically modified potato starch: Equilibrium and kinetic studies, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013.
- [58] M. Danish, R. Hashim, M.N. Mohamad Ibrahim, M. Rafatullah, O. Sulaiman. Surface characterization and comparative adsorption properties of Cr(VI) on pyrolysed adsorbents of *Acacia mangium* wood and *Phoenix dactylifera* L. stone carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97 (2012) 19–28.
- [59] D. Duranoˆglua, A.W. Trochimczuk, U.Beker. A comparison study of peach stone and acrylonitrile-divinylbenzene copolymer based activated carbons as chromium (VI) sorbents, *Chemical Engineering Journal*, 165 (2010) 56–63.

PARTIE
EXPERIMENTALE

Chapitre IV

*Synthèse et caractérisations
des coquilles de noix, des
charbons actifs et des
charbons actifs fonctionnalisés*

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des principales caractéristiques physico-chimiques du précurseur naturel (les coquilles de noix), biomasse végétale utilisée dans cette étude, et à la préparation des charbons actifs qui nécessite le passage par deux étapes : une pyrolyse suivie d'une activation physique par la vapeur d'eau. Au cours de ce chapitre, nous présenterons aussi la procédure expérimentale suivie pour la préparation des charbons actifs fonctionnalisés.

Afin de mieux cerner le mécanisme d'adsorption, il est aussi nécessaire d'avoir une connaissance de base des matériaux utilisés, c'est pourquoi des caractérisations de ces matériaux a été effectuée afin d'avoir des informations plus précises sur leur structure et leur texture.

IV.2. Caractérisations physico-chimique et structurale du biomatériau étudié

IV.2.1. Origine du matériau utilisé

C'est l'Aurès qui est la région de prédilection du noyer. La plupart des noyers algériens, obtenus à partir de semis, ne donnaient que des produits de qualité médiocre. On trouve aussi le noyer local dans la région d'Annaba, Sétif, Djelfa, Saïda, Tébessa, Skikda, la Kabylie et Tlemcen. Les variétés introduites sont surtout d'origine européenne et essentiellement française [1].

La figure IV.1 ci-dessous représente les coquilles de noix dans leur état brut. Des quantités de matériaux ont été préparées en vue de la réalisation des essais de caractérisations et d'adsorption, réalisées dans le cadre de ce travail.



Figure IV.1. Les coquilles de noix.

IV.2.2. Composition chimique de la matière première

Le tableau IV.1 présente la composition chimique des coquilles de noix [2].

Tableau IV.1: Composition chimique des coquilles de noix.

Eléments	C	H	N	O	S
(%)	48.07	7.11	0.76	42.84	1.22

La composition chimique montre que le carbone et l'oxygène sont les éléments majoritaires de la structure, donc ce déchet agricole est considéré comme un bon précurseur pour la préparation d'un charbon actif, en raison de sa teneur en carbone relativement élevée.

IV.2.3. Caractérisation physique du biomatériau

IV.2.3.1. Détermination du pH

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport en acidité lorsque le biomatériau est en contact avec la solution contenant l'adsorbât, et permet d'avoir une indication sur la nature de la surface externe du matériau végétale étudié.

❖ Protocole opératoire

On place une masse de 1 g du support solide dans un bécher, on ajoute 100 ml d'eau distillée puis on agite la suspension pendant 1 h. On laisse le mélange en repos pendant 24 h et on mesure le pH de la solution surnageante à la température ambiante à l'aide d'un pH-mètre de type Mettler Toledo MP225 [3].

❖ Résultats obtenus

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.2 : Détermination du pH du biomatériau.

Masse du biomatériau (g)	pH de l'eau distillée	pH de la solution
1.001	5.94	5.25

D'après ces résultats, on remarque que le pH de notre échantillon est légèrement acide

IV.2.3.2. Détermination de la teneur en humidité

Quand le biomatériau est en contact permanent avec l'air ou lors de son stockage, le solide se charge par une certaine humidité due à la diffusion des molécules d'eau dans la

structure et sur la surface du solide. L'évaluation du taux d'humidité peut être une indication de l'hydrophile de ce solide. Le taux d'humidité est donné par la relation suivante :

$$H(\%) = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

Où :

H : humidité en pourcentage massique (%)

P₁: Poids du creuset rempli avant le séchage (g)

P₂ : Poids de creuset rempli après le séchage (g)

❖ Protocole opératoire

La teneur en humidité est déterminée selon la norme ASTM 2867-99. On pèse un creuset contenant 5g du solide, on l'introduit ensuite dans l'étuve à une température de 110 °C pendant 6 h. Après sa sortie de l'étuve, on le laisse refroidir dans un dessiccateur pendant 30 min et on le pèse à nouveau [4].

❖ Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.3 suivant :

Tableau IV.3 : Détermination de la teneur en humidité H (%) du biomatériau.

P ₁ (g)	P ₂ (g)	H (%)
5.002	4.831	3.418

D'après le tableau ci-dessus on remarque que la teneur en humidité n'est pas très importante, elle est égale à 3.418 %, cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100 °C.

IV.2.3.3. Teneur en cendre

Elle permet de connaître la part de la matière inorganique dans le matériau de départ. Le taux de cendre T.C (%) est calculé comme suit :

$$T.C. (\%) = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1} \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

Où :

T.C.: La teneur en cendres (%).

P₁: poids du creuset vide en (g).

P₂: poids du creuset avec l'échantillon avant incinération en (g).

P₃ : poids du creuset avec l'échantillon après incinération en (g).

❖ **Protocole opératoire**

La teneur en cendres est déterminée selon la norme N° D3174-73 de la ASTM. Un échantillon de 1 à 2 g, tamisé entre 0.15 et 0.25 mm est séché à l'étuve pendant 12 h, puis placé dans une capsule en porcelaine. Cette capsule est introduite dans un four horizontal ouvert à l'air pendant une demi-heure à 500 °C, puis pendant 4 h à 812 °C. Une fois l'incinération terminée, la capsule est refroidie puis pesée [5].

❖ **Résultats obtenus**

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.4 suivant :

Tableau IV.4 : Contenu en cendres des différents précurseurs.

P ₁ (g)	P ₂ (g)	P ₃ (g)	T.C. (%)
1.495	3.999	1.508	0.519

D'après l'analyse du contenu en cendres de nos matériaux, on remarque que la teneur en cendre des coquilles de noix est faible, elle est de l'ordre de 0.519 %, ce qui montre que les coquilles de noix contiennent peu de composés inorganiques et par conséquent la majorité est organique, ce qui est favorable à leur utilisation comme matière première pour la production d'un charbon actif.

IV.2.4. Caractérisation structurale du biomatériau

IV.2.4.1. Analyse thermique différentielle et Analyse thermique gravimétrique (ATD-ATG)

Le comportement thermique du matériau analysé a été étudié afin d'enregistrer en continu les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température.

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre la perte de masse, et par la suite, la décomposition de la matière organique de l'échantillon et les compositions du matériau pendant la calcination.

Cette technique est couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD) qui consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon à étudier et un échantillon de référence inerte (il s'agit d'une simple mesure de la différence de température existant entre le creuset de mesure et le creuset de référence), tous les deux soumis aux mêmes conditions d'échauffement. Cette différence est liée à la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par le matériau étudié [6].

❖ Protocole opératoire

Nous avons utilisé un appareil thermobalance type (Instrument GA) 2050 TGA V4.5A. Cette analyse consiste à placer dans un creuset en platine une masse de l'échantillon à analyser, un second creuset vide servant de référence est placé à côté du premier sur une microbalance, elle-même introduite dans un four. L'expérience est réalisée sous atmosphère d'azote. L'élévation thermique des échantillons est effectuée dans une gamme de température allant de l'ambiante jusqu'à 900 °C, avec une vitesse de montée en température de 20 °C/min. La masse moyenne des échantillons analysés est d'environ 8.60 mg pour la matière première (CN) et 22 mg pour le charbon activé à 900°C (CACN 900).

❖ Résultats obtenus

La figure IV.2 représente les courbes de TGA et de DTG des coquilles de noix à l'état brute (CN) .

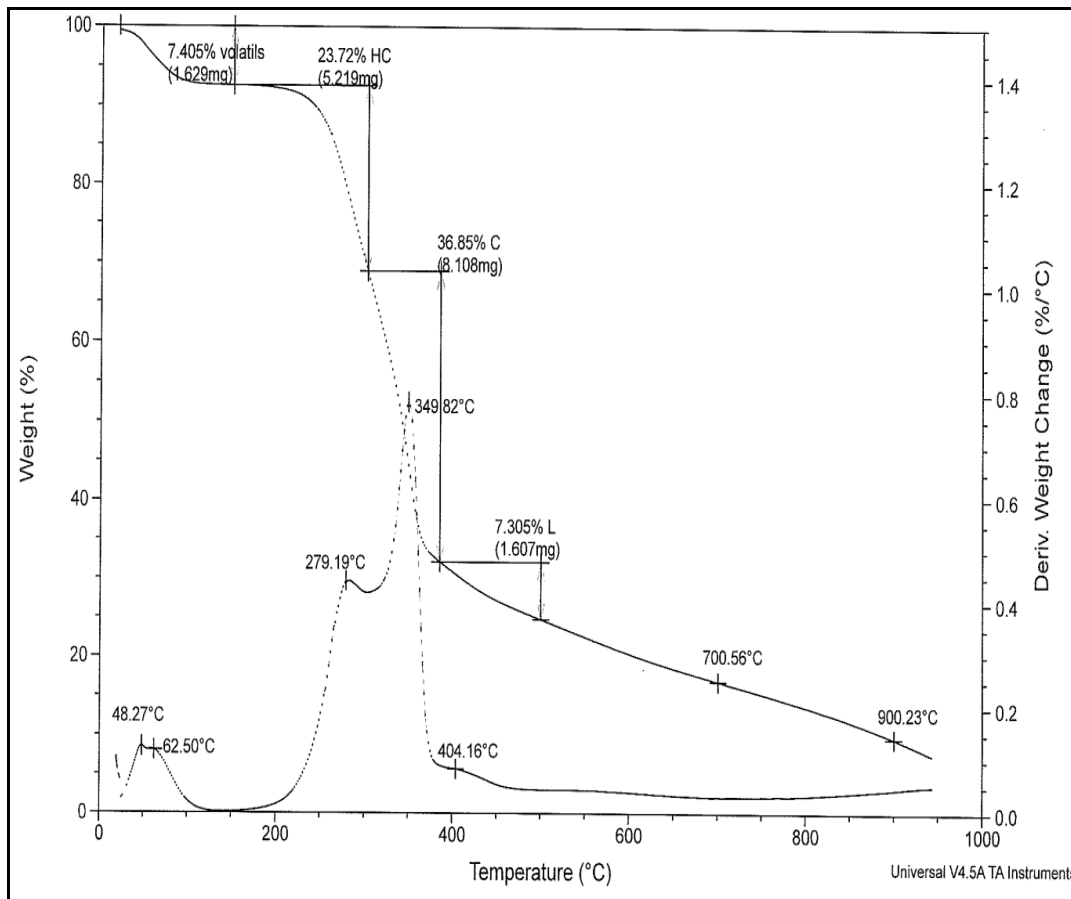


Figure IV.2: Spectres TGA/DTG des coquilles de noix à l'état brute (CN).

Le profil de la (TGA) montre que le processus de la perte de poids comporte quatre sections. Tout d'abord la perte de poids de 7.405 % correspondant à l'élimination de l'humidité, elle se produit à une température de 48.27 °C. Durant la seconde étape le processus

de décomposition de la biomasse atteint la perte de poids de 23.72 % à une température maximal de 279.2 °C, et la troisième décomposition est observée à 349.82 °C, avec une perte de poids de 36.85 %. La dernière perte de masse est de 7.303 % et elle se produit à la température de 404.16 °C.

La comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux tirés de la littérature montre une similarité. En effet, l'hémicellulose décompose entre (220 - 315 °C), suivie de la décomposition de la cellulose entre (315 - 400 °C) et enfin la lignine qui est plus thermostable que la cellulose et l'hémicellulose, avec une gamme de décomposition est très large [7].

IV.2.4.2. Microscopie électronique à balayage

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux (nature physique de la surface du solide) par observation directe des diagrammes (images morphologiques et topographiques), elle permet aussi de déduire la rugosité de la surface.

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Les micrographes électroniques à balayage indiquent clairement la texture extérieure et la morphologie de l'adsorbant. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi de reconstruire une image virtuelle de l'objet observé par MEB en trois dimensions de la surface [8].

❖ Protocole opératoire

Pour cette étude, les images ont été prises par un microscope électronique à balayage modèle (High Resolution Quanta FEI 200).

Les échantillons à analyser sont déposés sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone, puis positionnée dans une chambre d'analyse sur une platine goniométrique, assurant divers mouvements de translation et de rotation. L'échantillon est balayé par une sonde électronique et émet un rayonnement secondaire qui est détecté et transformé en signal électrique. Les clichés et les analyses MEB peuvent être enregistrés.

❖ Résultats obtenus

La figure IV.3 représente le cliché MEB des coquilles de noix à l'état naturel.

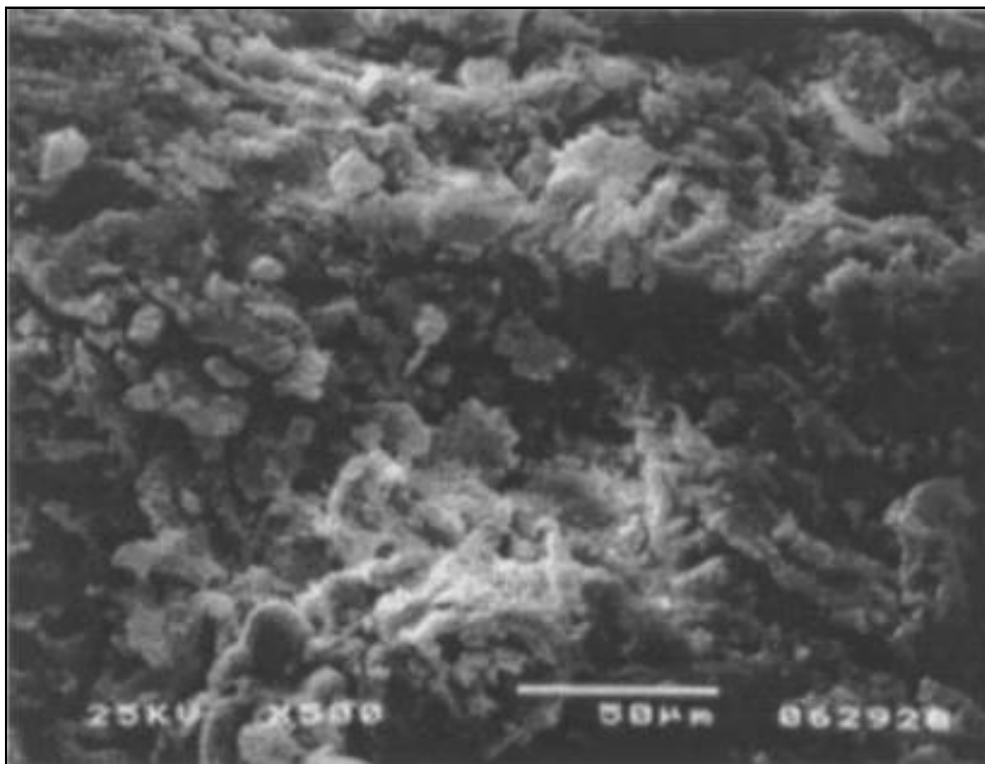


Figure IV.3. Image MEB des (CN).

L'examen de l'image MEB du biomatériau naturel (CN), indique que la surface contient des cellules de formes peu homogènes et une structure irrégulière.

IV.2.4.3. Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode non destructive utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface d'un matériau. Elle consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau dans le domaine spectral infrarouge, lors d'une interaction entre la radiation électromagnétique et la matière [9].

❖ Protocole opératoire

L'analyse infrarouge est réalisée sur des pastilles préparées à partir de bromure de potassium (KBr) en ajoutant une masse de matériau finement broyé en respectant des proportions bien déterminées. L'analyse des pastilles est effectuée au nombre d'onde variant entre 650 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre de type Perkin Elmer (Spectrum One FTIR).

❖ Résultats obtenus

Le spectre infrarouge à transformé de Fourier, des coquilles de noix, à l'état brute est illustré sur la figure IV.4 suivante:

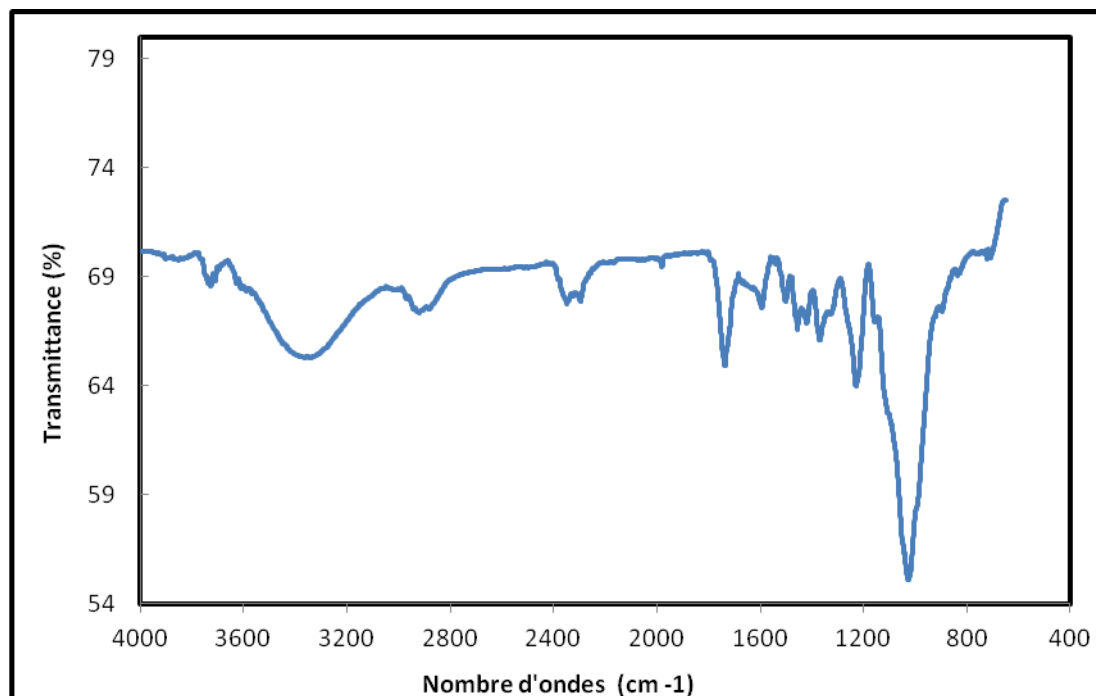


Figure IV.4. Spectre infrarouge à transformé de Fourier de (CN).

A partir de la figure si-dessus, on peut voir que plusieurs pics ont été enregistrés. Les pics vers 3740 cm^{-1} sont liés aux groupements amines (NH) [10], et la large bande d'absorption comprise entre $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (OH) [10, 11]. La bande enregistrée à 2921 cm^{-1} est due aux liaisons (C-H) dans les groupes aromatiques des méthoxyles, dans les groupes de méthyle et de méthylène dans les chaînes latérales, alors que les pics autour de 2348 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons (C≡C) [10, 12, 13, 14]. Les pics observés à 1740 cm^{-1} , sont attribués aux groupes carbonyliques (C=O). Les pics enregistrés à 1600 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons (C=C) qui sont attribués aux liaisons (C-C) dans les aromatiques et aux vibrations asymétriques des (COO^-) [11, 15]. Les bandes autour de 1455 et 1376 cm^{-1} correspondent aux vibrations de flexion dans le plan (CH) dans les groupes méthyle et méthylène, tandis que les bandes à 1235 et 1033 cm^{-1} sont assignées aux vibrations d'étirement du (C-O) dans les alcools, phénols ou éther [2, 12]. Enfin la bande à 720 cm^{-1} a été attribuée aux déformations des liaisons (C-H) des aromatique [16].

IV.3. Préparation et caractérisation du charbon actif

IV.3.1. Synthèse du charbon actif à base de coquilles de noix

IV.3.1.1. Traitements préliminaires

La préparation des coquilles de noix comporte trois étapes physiques qui sont: le lavage, le broyage, et finalement le tamisage.

➤ **Le lavage**

Les coquilles de noix sont premièrement lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les poussières et les impuretés adhérentes, ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire puis séchés dans une étuve à 105 °C pendant 24 h.

➤ **Le broyage**

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 2 mm.

➤ **Le tamisage**

Les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur (ANALYSENSIEB-RETSCH-5657 HAAN W). Seuls les grains représentant la masse de matériau qui passe par les mailles de tamis de 0.5 mm ont été considérés pour les essais d'adsorption.

IV.3.1.2. Traitement par l'acide sulfurique

Pour ce traitement, le support considéré est mélangée avec une solution aqueuse de H₂SO₄, de concentration 40 %, pendant 4 h à la température ambiante [17]. Les solides obtenus par filtration sont lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude puis froide pour enlever l'excès d'acide sulfurique jusqu'à neutralisation du pH de la solution. Après, le matériau est séché dans une étuve à 110 °C jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

IV.3.1.3. Procédure d'activation

Des charbons actifs ont été préparés à partir des coquilles de noix traitées précédemment par pyrolyse sous flux d'azote et activation sous vapeur d'eau.

a) Pyrolyse du matériau

La pyrolyse de la matière première est réalisée sous un courant d'azote dans un four tubulaire horizontal (longueur de 450 mm et un diamètre interne de 65 mm). Le réacteur est un tube en quartz (avec une longueur de 750 mm et 35 mm de diamètre intérieur), placé dans le four comme indiqué sur la figure IV.5. Deux thermocouples sont utilisés pour la mesure de

la température et pour le contrôle du four. Pour l'étape de pyrolyse, on place environ 20 g de précurseur au milieu du réacteur dans les conditions opératoires suivantes [18] :

- Vitesse de chauffage : 10 °C/ min;
- Débit d'azote : 150 cm³/ min;
- Température de la pyrolyse : entre 700 et 1000 °C;
- Duré de calcination: entre 1 et 3 h.

b)Activation du pyrolysat

Dans ce travail, nous avons procédé à l'activation physique de nos charbons par l'utilisation de la vapeur d'eau comme agent activant dans les mêmes conditions optimales de la pyrolyse [18].

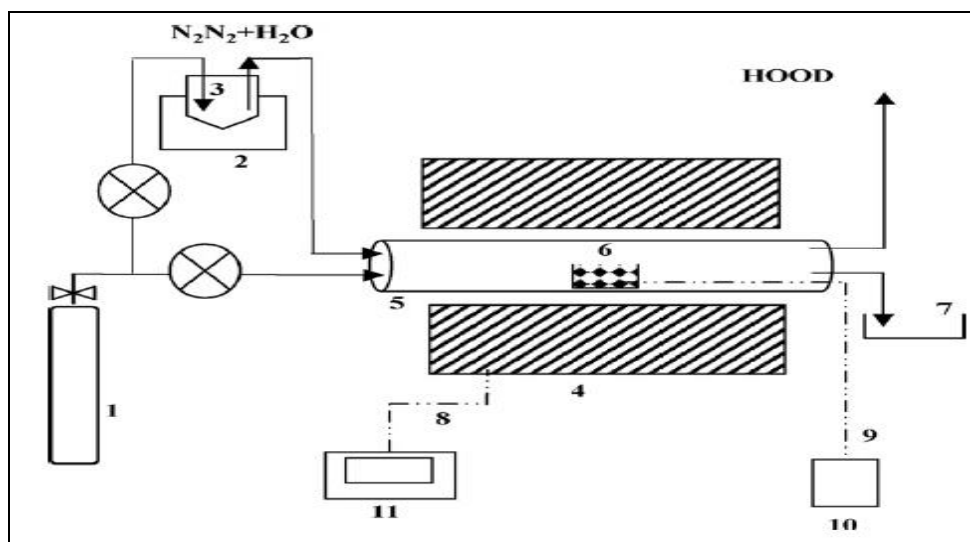


Figure IV.5. Représentation schématique du montage utilisé pour l'activation physique [18].

- (1) Bouteille d'azote, (2) chauffe ballon, (3) saturateur d'eau, (4) Four tubulaire, (5) Réacteur tubulaire, (6) Nacelle contenant l'échantillon, (7) Becher (collecteur de liquide), (8) Thermocouple du four, (9) Thermocouple de l'échantillon, (10) Enregistreur de température, (11) Afficheur de température.

IV.3.1.4. Optimisation des paramètres opératoires de la pyrolyse

Pour optimiser les paramètres opératoires de pyrolyse à savoir la température et le temps de résidence dans le four, nous avons étudié l'adsorption d'un métal lourd, le chrome

hexavalent sur les différents pyrolysats préparés, ensuite nous allons comparer les capacités d'adsorptions de ces pyrolysats.

a) Effet de la température de pyrolyse

Les coquilles de noix sont pyrolysées à 700, 800, 900, et 1000 °C pendant 1h de temps, dans le but d'étudier l'influence de la température de pyrolyse sur le développement de la porosité et de la structure chimique du pyrolysats.

Les pyrolysats obtenus sont notés CNP 700, CNP 800, CNP 900, et CNP 1000 correspondant respectivement aux coquilles de noix pyrolysées à 700, 800, 900, et 1000 °C.

❖ Protocole opératoire

Pour cette étape, dans une série de bécher, on introduit pour chaque essai d'adsorption un volume de 100 ml de la solution de Cr(VI) d'une concentration égale à 45 mg/l, l'on ajoute 1 g de chaque pyrolysats (CNP 700, CNP 800, CNP 900, CNP 1000). La température est maintenue constante à 25 °C, le mélange est agité à 200 tr/min, et le pH est ajusté à 2. Lorsque l'équilibre est atteint, on effectue des prélèvements qui seront analysés par spectrométrie d'absorption moléculaire.

La capacité d'adsorption à l'équilibre q_e est calculée selon l'équation (Eq II.3).

❖ Résultats obtenus

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.5 et illustrés sur la figure VI.6 ci dessous:

Tableau IV.5: Variation de la capacité d'adsorption du charbon actif de coquilles de noix vis-à-vis du Cr (VI) en fonction de la température de pyrolyse.

T (°C)	700	800	900	1000
q_e (mg /g)	4.14	4.33	4.46	4.19

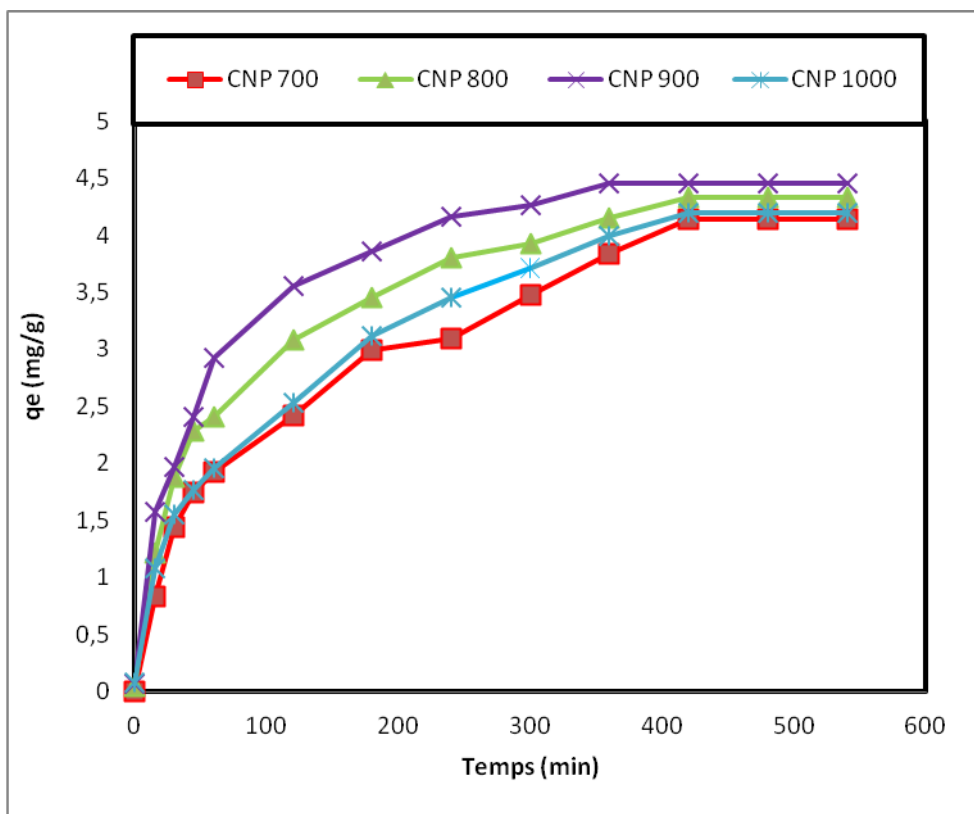


Figure IV.6. Effet de la température de pyrolyse des coquilles de noix sur l'adsorption du Cr(VI) ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 2$, $m=1\text{g}$, $V=100\text{ ml}$, $C_0= 45\text{ mg/l}$).

La figure IV.6 représente l'effet de la température de pyrolyse sur l'adsorption du Cr(VI) sur le charbon actif préparé. Il a été démontré que la capacité d'adsorption du Cr(VI) augmente avec l'augmentation de la température de pyrolyse jusqu'à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis diminue à des températures plus élevées. Dans les expériences d'adsorption appliquées aux coquilles de noix pyrolysées à $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, et $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'élimination du Cr(VI) est de 91.97% , 96.22% , 99.11% , 93.17% et les capacités d'adsorption correspondantes sont de 4.14 mg/g , 4.33 mg/g , 4.46 mg/g , et 4.19 mg/g respectivement. L'augmentation de q_e est due à l'élimination des matières volatiles sous l'effet de la chaleur suite à la décomposition des composants essentiels des coquilles de noix telle que la cellulose et l'hémicellulose qui crée une porosité primaire dans les matériaux. Par conséquent, la température de pyrolyse optimale est fixée à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, ces résultats sont confirmés par les résultats obtenus de l'analyse thermogravimétriques (ATG).

b) Effet du temps de pyrolyse

Un autre paramètre important est le temps de pyrolyse. Les coquilles de noix ont été pyrolysés à 900 °C pour différents temps de résidences dans le four: 1, 2, et 3h.

Les pyrolysats obtenus sont notés CNP 900, CNP 900/2, CNP 900/3 correspondant respectivement aux coquilles de noix pyrolysées à 900 °C pendant 1, 2, et 3 h.

❖ Protocole opératoire

Dans une série de béchers, on introduit la quantité de 1 g de chaque pyrolysats (CNP 900, CNP 900/2, CNP 900/3), puis on ajoute 100 ml de solution de Cr(VI) à une concentration de 45 mg/l. Le pH est fixé à 2, le mélange est agité à une vitesse de 200 tr/min et maintenu à une température de 25°C. Lorsque l'équilibre est atteint, on effectue des prélèvements qui seront analysés par spectrométrie d'absorption moléculaire.

On calcul la capacité d'adsorption (q_e) à l'équilibre par l'équation (Eq II.3).

❖ Résultats obtenus

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.6 et illustrés par la figure IV.7 présentés ci-dessous:

Tableau IV.6: Effet du temps de pyrolyse sur la capacité d'adsorption du charbon actif de coquilles de noix vis-à-vis du Cr(VI).

Temps de pyrolyse (h)	1	2	3
q_e (mg /g)	4.460	3.993	3.739

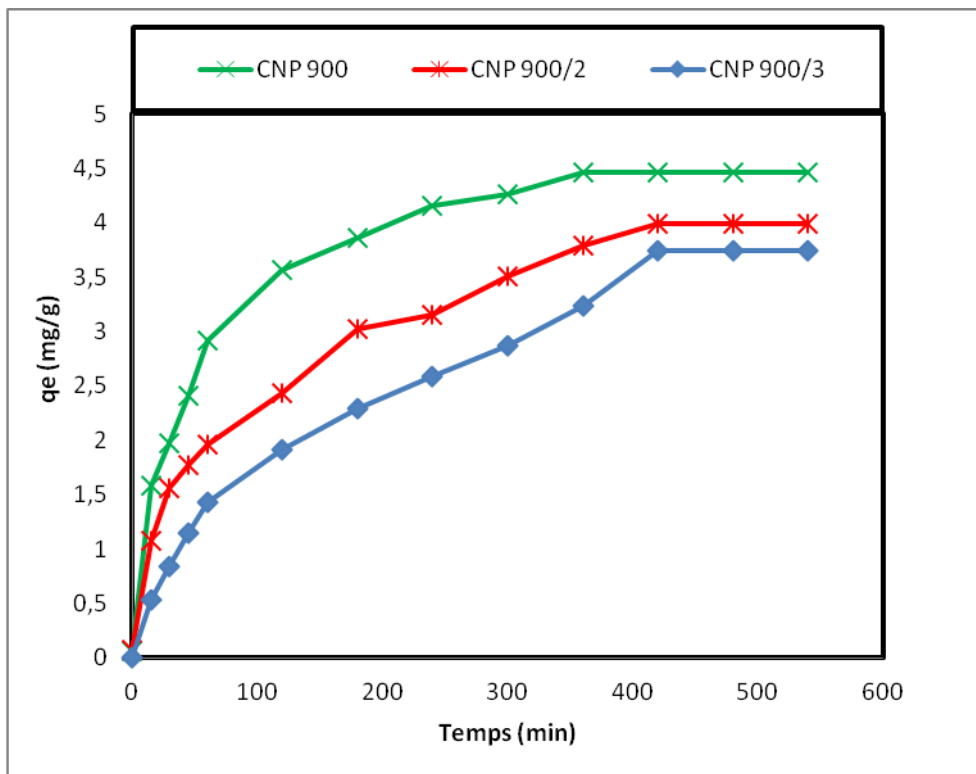


Figure IV.7. Effet du temps de pyrolyse des coquilles de noix sur l'adsorption du Cr(VI) ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 2$, $m=1\text{ g}$, $V=100\text{ ml}$, $C_0= 45\text{ mg/l}$).

La figure IV.7 représente l'effet du temps de pyrolyse sur l'adsorption de Cr(VI). Il a été démontré que la capacité d'adsorption du Cr(VI) diminue avec l'augmentation du temps de pyrolyse. Dans les expériences d'adsorption appliquées sur les coquilles de noix pyrolysées à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1, 2, et 3 h, la capacité d'adsorption est de $4,46\text{ mg/g}$, $3,993\text{ mg/g}$, et $3,739\text{ mg/g}$ respectivement. Il en ressort que le temps de pyrolyse optimale est de 1h.

IV.3.2. Caractérisation du charbon actif de coquilles de noix

IV.3.2.1. Analyse thermique différentielle et Analyse thermique gravimétrique (ATD-ATG)

La figure IV.8 représente les courbes de TGA et de DTG du charbon actif de coquilles de noix (CACN 900)

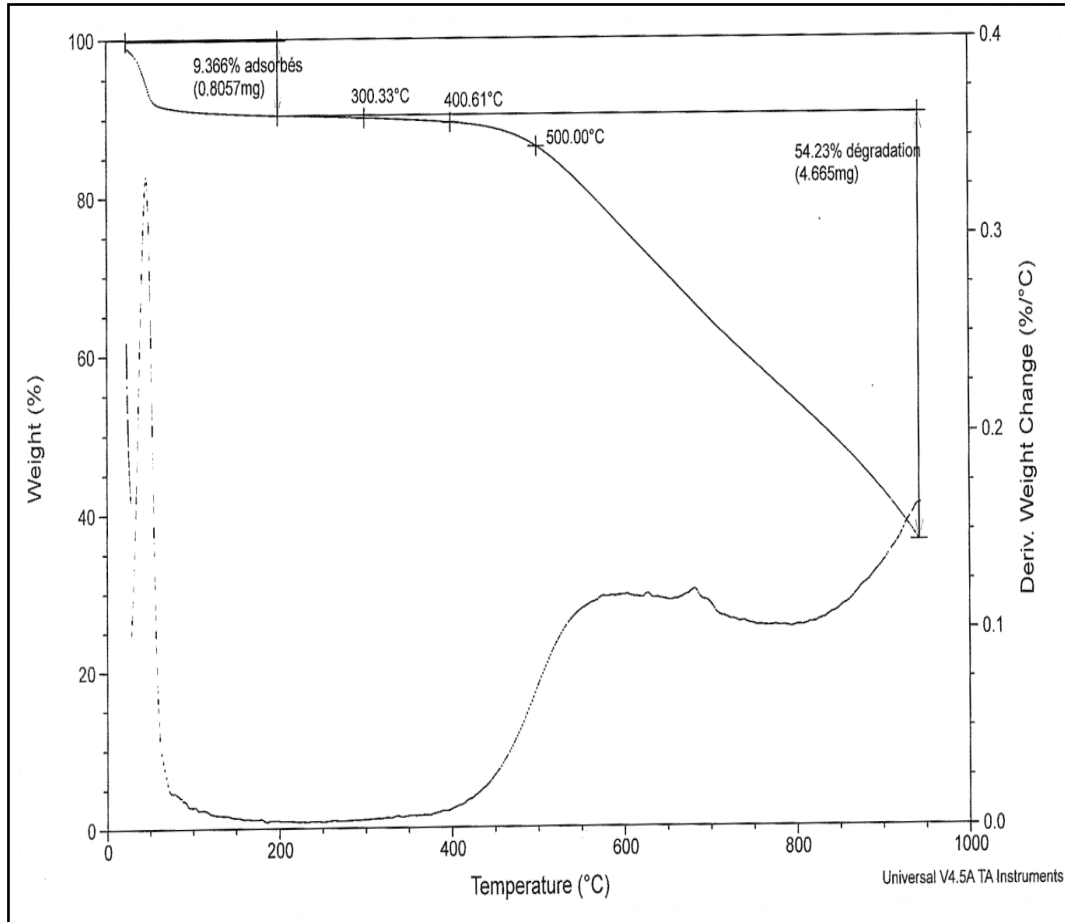


Figure IV.8. Courbes TGA/DTG du charbon actif de coquilles de noix (CACN 900).

A partir de cette figure, on peut observer une faible dégradation dans la gamme de 300 à 400 °C, mais à partir de 500 °C, une perte de masse importante (54.23%) est observée, elle est probablement due à la décomposition de la lignine.

IV.3.2.2. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure IV.9 suivante représente le cliché MEB du charbon actif préparé à 900 °C.

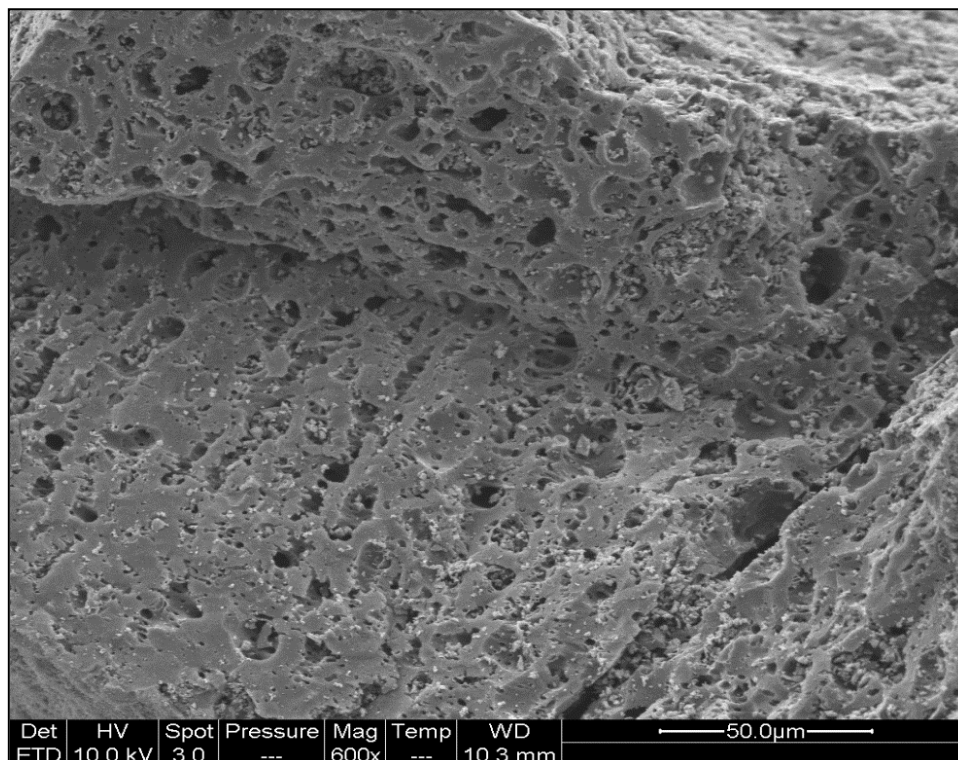


Figure IV.9. Images MEB du (CACN 900).

L'image MEB a montré que des pores de différentes tailles et formes ont été créés sur la surface externe du charbon actif (CACN 900) avec une porosité assez bien développée. Après activation, la surface externe de notre matériau activé contient de nombreuses cavités, et la structure est devenue parfaitement poreuse. L'activation sous la vapeur d'eau du charbon obtenu dans les conditions optimales a permis l'ouverture des pores primaires créés lors de la pyrolyse et, en outre, le dégagement de la majeure partie de la porosité.

IV.3.2.3. Caractérisation spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La figure IV.10 montre le spectre FTIR du charbon activé à 900 °C. Après pyrolyse et activation physique sous vapeur d'eau beaucoup de changements ont été observés sur la position des bandes. Les bandes situées à (3400 - 3200 cm^{-1}), et 1600 cm^{-1} ont disparus. En effet, le spectre infrarouge du charbon actif préparé montre une diminution de l'intensité des bandes aliphatiques autour de 2921 cm^{-1} . Egalement, une nouvelle bande apparaît à 2000 cm^{-1} , elle est attribuée aux groupes C = C en raison de l'augmentation de l'aromaticité des coquilles de noix après activation à haute température [19].

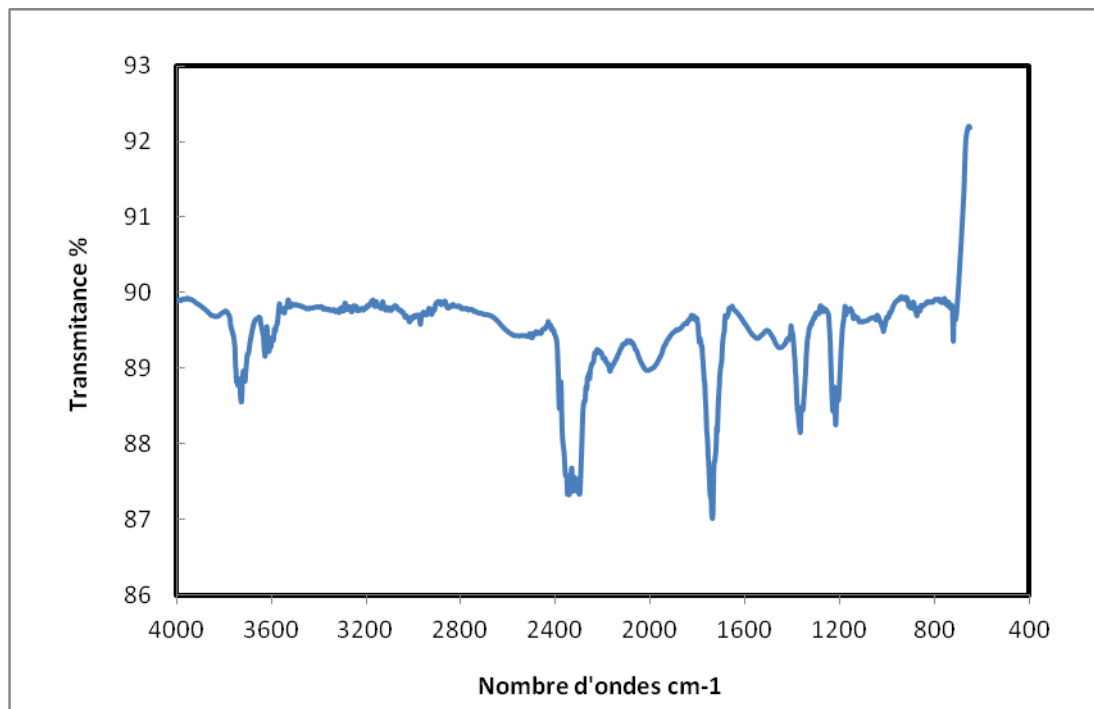


Figure IV.10. Spectre infrarouge à transformée de Fourier de CACN 900.

IV.4. Fonctionnalisation d'un charbon actif

Un charbon actif fonctionnalisé peut être développé en utilisant la méthode de précipitation qui consiste à mettre en contact une solution de sel métallique avec le support solide, en ajoutant une base. Le mélange est maintenu sous agitation avec ou sans chauffage. Le solide est ensuite récupéré et lavé à l'eau. Le dépôt formé par précipitation est activé par un traitement thermique dans un four, sous flux d'un gaz inerte [20].

IV.4.1. Méthode de préparation du charbon actif de coquilles de noix fonctionnalisé

Dans ce travail, un charbon actif fonctionnalisé par le fer a été développé en utilisant la méthode de précipitation. Le support utilisé dans notre étude est le charbon actif de coquilles de noix (CACN 900), préparé dans les conditions optimales (le charbon est activé à 900 °C pendant 1h, débit d'azote : 150 cm³/min, et vitesse de chauffage: 10 °C/min). L'effet des différentes conditions de fonctionnalisation du matériau sur la structure finale du charbon actif modifié a été examiné. Les conditions de fonctionnalisation choisies sont: le taux d'imprégnation du support, la température et le temps de calcination.

❖ Protocole opératoire

Une masse de 2 g de charbon actif obtenu dans les conditions optimales de pyrolyse et d'activation (CACN 900) est imprégnée dans une solution de Fe (NO₃)₃ . 9H₂O (Sigma-Aldrich, ≥ 99.9 %). Une série de charbons actifs fonctionnalisés a été préparée, en faisant

varier le taux d'imprégnation du métal de 5 à 15 % (le pourcentage est massique). Les concentrations en précurseurs métalliques sont présentées dans le tableau IV.7. Ensuite, on ajuste le pH à 11 par l'ajout de NaOH goutte à goutte, ce qui permet la précipitation du fer sur la surface des coquilles de noix activées sous forme d'oxydes de fer. Le mélange est laissé sous agitation constante pendant 24 h à température ambiante puis soumis à une ultrasonation pendant 2 h à une fréquence de 60 kHz pour assurer une pénétration maximale des ions métalliques dans les pores du charbon actif [21]. Le solvant est évaporé, et le charbon actif traité est filtré, puis rincé avec de l'eau distillée pour éliminer le fer non lié, et enfin séché à l'étuve à 110 °C pendant environ 24 h. Après ces opérations, le matériau obtenu est pyrolysé sous un flux d'azote à différentes températures (300, 400 et 500 °C), pendant trois durées de calcination (1 h, 2 h et 3 h) dans le but d'étudier l'influence des conditions de calcination (température et temps) sur la structure et sur la nature chimique du charbon actif fonctionnalisé obtenu. L'étape de calcination consiste à fixer les groupes métalliques sur la matrice de carbone [22].

Tableau IV.7: Masses du précurseur métallique, nécessaires pour fonctionnaliser deux grammes de CACN 900 à différents pourcentage en métal.

Charbon actif fonctionnalisé	Fe (NO ₃) ₃ · 9H ₂ O (g)
5 % Fe-CACN	0.72
10 % Fe-CACN	1.45
15 % Fe-CACN	2.17

Les nomenclatures utilisées pour la préparation des différents charbons actifs fonctionnalisés, dans les différentes conditions sont regroupés dans le tableau IV.8 suivant:

Tableau IV.8: Nomenclature des différents matériaux préparés.

traitement des échantillons	Nomenclature
Coquilles de noix à l'état brute	CN
Coquilles de noix pyrolysés à 700, 800, 900 et 1000 °C, pendant 1 h, débit d'azote 150 cm ³ /min, et vitesse de chauffage 10 °C/min)	CNP 700, CNP 800, CNP 900, CNP 1000

Coquilles de noix pyrolysés à 900 °C pendant 2 h débit d'azote 150 cm ³ /min, et vitesse de chauffage 10 °C/min.	CNP 900/2
Coquilles de noix pyrolysés à 900 pendant 3 h, débit d'azote 150 cm ³ /min, et vitesse de chauffage 10 °C/min.	CNP 900/3
Charbon activé de coquille de noix à 900 °C pendant 1h, débit d'azote 150 cm ³ /min, et vitesse de chauffage 10 °C/min.	CACN 900
Coquilles de noix activées à 900 °C puis imprégnées dans les conditions : <ul style="list-style-type: none"> ➤ Taux d'imprégnation : 5 % de fer ; ➤ Température de calcination: 400 °C; ➤ Duré de calcination: 2 h. 	Fe5- CACN
Coquilles de noix activées à 900 °C puis imprégnées dans les conditions : <ul style="list-style-type: none"> ➤ Taux d'imprégnation : 10 % de fer ; ➤ Température de calcination: 400 °C; ➤ Duré de calcination: 2 h. 	Fe10- CACN
Coquilles de noix activées à 900 °C puis imprégnées dans les conditions : <ul style="list-style-type: none"> ➤ Taux d'imprégnation : 15 % de fer ; ➤ Température de calcination: 400 °C; ➤ Duré de calcination: 2 h. 	Fe15- CACN
Coquilles de noix activées à 900 °C puis imprégnées dans les conditions : <ul style="list-style-type: none"> ➤ Taux d'imprégnation : 5 % de fer ; ➤ Température de calcination: 300 °C; ➤ Duré de calcination: 2 h. 	Fe5- CACN /300
Coquilles de noix activées à 900 °C puis imprégnées dans les conditions : <ul style="list-style-type: none"> ➤ Taux d'imprégnation : 5 % de fer ; 	

<ul style="list-style-type: none"> ➤ Température de calcination: 500 °C; ➤ Duré de calcination: 2 h. 	Fe5- CACN /500
<p>Coquilles de noix activées à 900 °C puis imprégnées dans les conditions :</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Taux d'imprégnation : 5 % de fer ; ➤ Température de calcination: 400 °C; ➤ Duré de calcination: 1 h. 	Fe5- CACN /1
<p>Coquilles de noix activées à 900 °C puis imprégnées dans les conditions :</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Taux d'imprégnation : 5 % de fer ; ➤ Température de calcination: 400 °C; ➤ Duré de calcination: 3 h. 	Fe 5- CACN /3

IV.4.2. Caractérisation des charbons actifs fonctionnalisés

IV.4.2.1. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB)

L'image de la figure IV.11 suivante représente le cliché MEB du charbon actif imprégné avec 5 % de fer et calciné à 400 °C pendant 2h (Fe5-CACN).

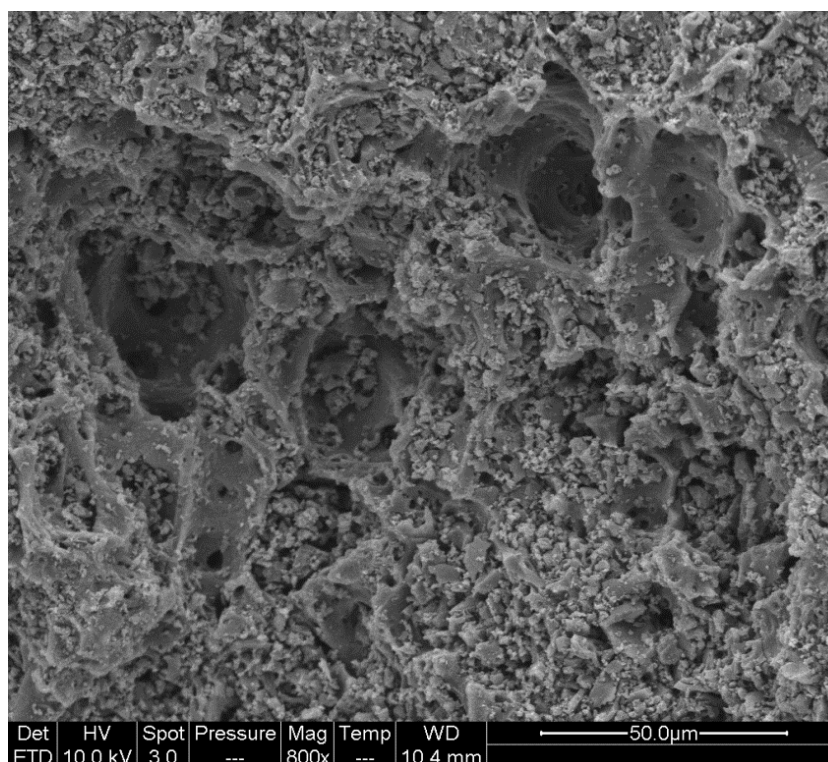
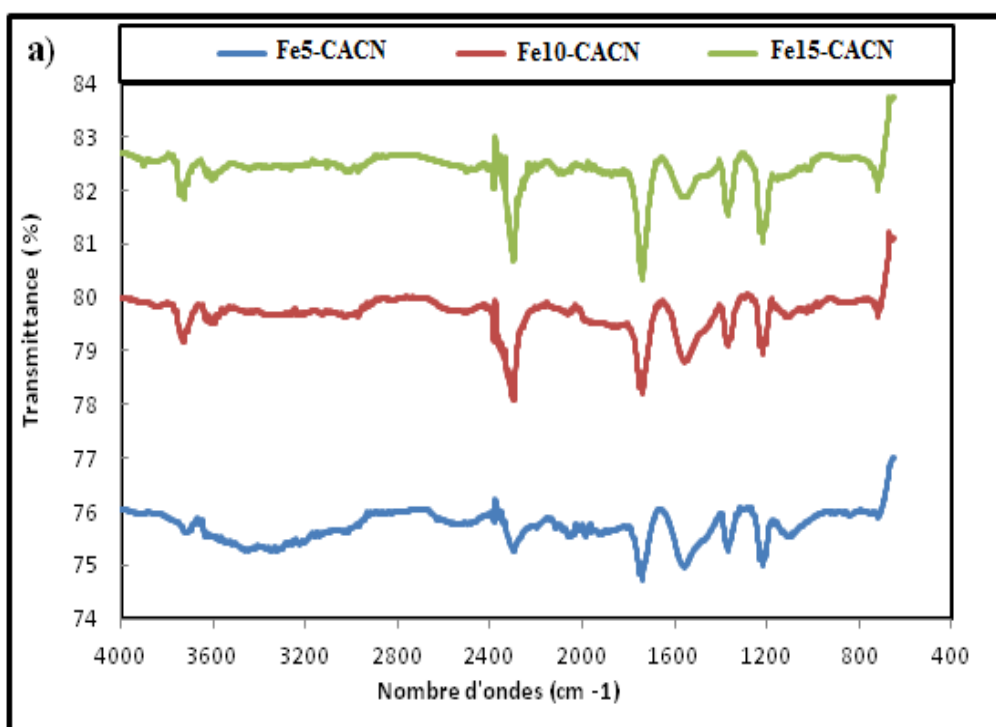


Figure IV.11. Images MEB de Fe5-CACN.

Après dépôt des ions métalliques Fe sur la surface du charbon actif de coquille de noix, le matériau obtenu (Fe-CACN) avait une surface plutôt rugueuse, ce qui montre que les ions métalliques étaient chargés avec succès sur la surface du charbon actif.

IV.4.2.2. Caractérisation spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La figure IV.12 montre le spectre FTIR des charbons actifs fonctionnalisés, obtenus dans les différentes conditions de préparation.



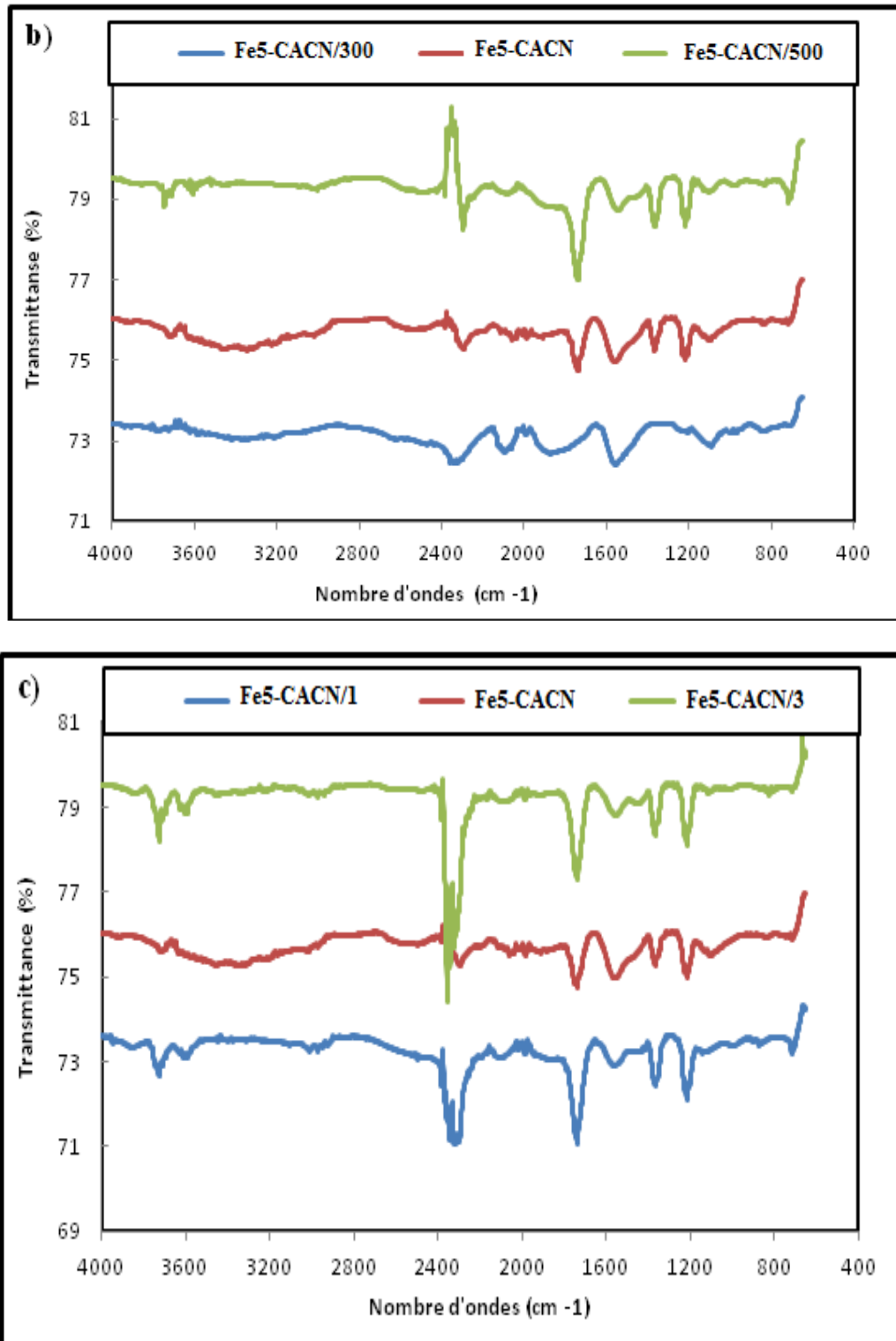


Figure IV.12. Spectres infrarouge à transformée de Fourier des échantillons:

- a) fonctionnalisés avec 5, 10, et 15% en Fe, pendant 2 h, à 400 °C ;
- b) fonctionnalisés avec 5% en Fe, pendant 2 h, à 300 °C, 400 °C, et 500 °C ;
- c) fonctionnalisés avec 5 % en Fe, à 400 °C, pendant 1, 2, et 3 h.

Après la fonctionnalisation des charbons actifs, les spectres FTIR de Fe-CACN montrent les mêmes bandes observées dans le spectre du CACN 900, cependant une nouvelle bande intense apparaît à 1558 cm^{-1} et une autre bande moins intense apparaît à 2296 cm^{-1} , elles sont attribuées aux groupements carboxylates existant sur la surface de Fe-CACN [12]. un nouveau pic apparaît à 1084 cm^{-1} probablement est attribué au (Fe = O) ce qui indique une interaction entre le métal et l'oxygène [23].

IV.5. Conclusion

Ce chapitre a été consacré dans un premier temps aux différentes caractérisations des précurseurs naturels de coquilles de noix, afin de connaître leurs structures initiales. Leur caractérisation physico-chimique nous a permis de déterminer: une teneur en humidité égale à 3.418 %, une teneur en cendres de 0.519 %, et un pH de 5.25.

Les résultats de l'analyse thermo gravimétrique nous ont permis de déterminer la température de décomposition thermique de nos matériaux. Selon les résultats obtenus, la décomposition thermique des coquilles de noix coïncide parfaitement avec celle de la cellulose entre ($315 - 400\text{ °C}$), et de l'hémicellulose entre ($220 - 315\text{ °C}$), donc nous pouvons conclure que notre précurseur est certainement de nature ligno-cellulosique. La température de décomposition maximale est environ 900 °C .

La caractérisation morphologique par (MEB), a montré que la surface de nos matériaux à l'état naturel contient des cellules peu homogènes avec la présence de quelques macropores de différentes formes et dimensions.

La caractérisation spectroscopique par FTIR des coquilles de noix brute indique la présence des groupements fonctionnels de type alcène, aromatique, cétone, alcool, hydroxyle, éther et carboxylique, caractéristiques des composés essentiels des matériaux végétaux (cellulose, hémicellulose et lignine).

D'après ces résultats on constate que la structure initiale de ce déchet favorise leur utilisation comme matière première pour la production d'un charbon actif, les résultats obtenus pour cette étape, nous ont permis de fixer la température optimale de pyrolyse de nos biomatériau étudié à 900 °C , avec un temps de résidence dans le four d'1 h, une vitesse de chauffage de 10 °C/min , et un débit d'azote de $150\text{ cm}^3/\text{min}$. Ensuite on a activé physiquement le pyrolysats par la vapeur d'eau dans une atmosphère inerte dans les mêmes conditions de pyrolyse.

La caractérisation du charbon actif obtenu dans ces conditions a montré des changements dans la structure de nos biomatériaux bruts.

L'analyse thermogravimétrique du charbon activé à 900 °C a montré qu'à partir de 500 °C, une perte de masse importante (54.23 %) est observée, elle est probablement due à la décomposition de la lignine, le troisième composant majoritaire des matériaux végétaux.

L'analyse du charbon actif au MEB indique que la structure est devenue parfaitement poreuse avec des pores disposés d'une manière très organisée.

L'analyse FTIR montre, que certaines bandes d'absorptions caractéristiques de l'eau et des composés aliphatiques ont disparu après activation. De nouvelles bandes d'absorption apparaissent, indiquant que l'aromaticité augmente encore plus durant le processus d'activation suite à la décomposition complète des principaux composants de la matière végétale.

Finalement ce chapitre porte sur la préparation du charbon actif fonctionnalisé et regroupe ainsi l'ensemble des caractérisations faites sur ce matériau préparé.

La caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB), a montré que la surface de (Fe-CACN) était plutôt rugueuse, ce qui montre que les ions métalliques étaient fixés avec succès sur le charbon actif.

Les spectres FTIR de Fe-CACN montrent les mêmes bandes observées dans le spectre du CACN 900, cependant un nouveau pic apparaît à 1084 cm^{-1} probablement est attribué au (Fe = O) ce qui indique une interaction entre le métal et l'oxygène.

Références bibliographiques

- [1] S. CHOUAKI, F. BESSEDIK, A. CHEBOUTI. Deuxième rapport national sur l'état des ressources phytogénétiques, Institut national de la recherche agronomique d'Algérie, 2006.
- [2] J. Yang, K. Qiu. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal, *Chemical engineering journal*, 165 (2010) 209–217.
- [3] P.A. Egwaikhide, E.E .Akorhonor, F.E. Okieimen. Utilization of coconut fibre carbon in the removal of soluble petroleum fraction polluted water, *International journal of physical sciences*, 2 (2007) 47–49.
- [4] F. Benamroui. Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, thèse de doctorat, université Setif, 2015.
- [5] M.A.Nahil, P.T.Williams. Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks, *Biomass and bioenergy*, 37 (2012) 142–149.
- [6] N. Filali. Utilisation des composés naturels (phosphate) dans les procédés de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds, thèse de doctorat en chimie, université Badji Mokhtar -Annaba ,2015.
- [7] Su-Hwa, J.Seung-Jin, O. Gyung-Goo and K. Joo-Sik . Production and characterization of microporous activated carbons and metallurgical bio-coke from waste shell biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 109 (2014) 123–131.
- [8] O . Belaid. Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines ' influence de la variété de dattes', thèse de doctorat en génie des procédés et environnement, université Kasdi Merbah – Ouargla,2017.
- [9] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*, *Journal of Saudi Chemical Society* (2011) .
- [10] N. Ghadir, A.Hosseini and, E. Mohamad. Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon, *Journal of the Taiwan*

- Institute of Chemical Engineers, (2015) 1–9.
- [11] M. Danish, R. Hashim, M.N. Mohamed Ibrahim, M. Rafatullah, O. Sulaiman. Surface characterization and comparative adsorption properties of Cr(VI) on pyrolysed adsorbents of Acacia mangium wood and Phoenix dactylifera L. stone carbon, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97 (2012) 19–28.
- [12] C. Jia-Shun, L. Jun-Xiong, F. Fang, Z. Ming-Ting, H. Zhi-Rong. A new absorbent by modifying walnut shell for the removal of anionic dye: Kinetic and thermodynamic studies, *Bioresource Technology*, 163 (2014) 199–205.
- [13] Y.A. Alhamed and H.S. Bamufleh. Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates 'stones activated by ZnCl₂, *Fuel*, 88 (2009) 87–94.
- [14] M. Kazemipour, M. Ansari, S.Tajrobehkar, M. Majdzadeh and H.Kermani. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone, *Journal of Hazardous Materials*, 150 (2007) 322–327.
- [15] H. Xiang, Z. Hua and S. Zhirong. Adsorption of low concentration ceftazidime from aqueous solutions using impregnated activated carbon promoted by Iron, Copper and Aluminum, *Applied Surface Science*, 392 (2008) 332–341.
- [16] A.F. Abbas and J.A. Muthanna. Mesoporous activated carbon from date stones (*Phoenix dactylifera L.*) by one-step microwave assisted K₂CO₃ pyrolysis, *Journal of Water Process Engineering*, 9 (2016) 201–207.
- [17] M. Olivares-Marína, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano. Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H₂SO₄, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 94 (2012) 131–137.
- [18] C. Bouchelta, M. S. Medjram, O. Bertrand, J.P. Bellat. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 82 (2008) 70–77.
- [19] X. Jian-hong, G. Nai-yun, Z. Dong-ye, Z. Wei-xian, X. Qin-kun, and X. Ai-hong. Efficient reduction of bromate in water by nano-iron hydroxide impregnated granular activated carbon (Fe-GAC), *Chemical Engineering Journal*, 275 (2015) 189–197.

- [20] B.TAPIN. Préparation et caractérisation de catalyseurs bimétalliques Re-Pd/Tio₂ pour l'hydrogénation de l'acide succinique issu de la biomasse, thèse de doctorat en chimie théorique, physique et analytique, université de Poitiers, 2012.
- [21] W. Wei, W. Xuejiang, W. Xin, Y. Lianzhen, W. Zhen, X.Siqing, Z. Jianfu). Cr (VI) removal from aqueous solution with bamboo charcoal chemically modified by iron and cobalt with the assistance of microwave, *Journal of environmental sciences*, 25 (2013) 1726–1735.
- [22] M. Haro, B. Ruiz, M. Andrade , A.S. Mestre , J.B. Parra , A.P. Carvalho , C.O. Ania . Dual role of copper on the reactivity of activated carbons from coal and lignocellulosic precursors, *Microporous and mesoporous materials*, 154 (2012) 68–73.
- [23] I. Shah, A. Rohana, S. Wan, N. Wan, M. Norita. Iron impregnated carbon materials with improved physicochemical characteristics, *Materials Science and Engineering B*, 201 (2015) 1–12.

Chapitre V

*Evaluation des performances
des différents matériaux
fonctionnalisés élaborés*

V.1. Introduction

Afin d'évaluer l'efficacité des charbons actifs fonctionnalisés préparés dans les différentes conditions opératoires: taux d'imprégnation, température et temps de calcination, nous allons tout d'abord étudier l'adsorption d'un métal lourd, le chrome hexavalent sur ces matériaux ; nous allons ensuite comparer les capacités d'adsorptions du charbon actif fonctionnalisé obtenu dans les conditions optimales avec le charbon activé à 900 °C pendant 1 heure. Nous avons également étudié l'influence de différents paramètres opératoires tels que le pH, la masse de l'adsorbant, et la température, sur l'adsorption du chrome hexavalent. Nous présenterons la modélisation des résultats d'adsorption pour définir le modèle qui convient le mieux à cette réaction par différents modèles à savoir le modèle de Langmuir, Freundlich, et le modèle de pseudo premier ordre et pseudo second ordre.

V.2. Préparation des solutions et des réactifs

V.2.1. Solution mère étalon de chrome à 1000 mg/l

On dissout 2.829 g du dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ (Sigma-Aldrich. $\geq 99.9\%$) dans 1000 ml d'eau distillée. Les solutions filles étalons de chrome sont obtenues par dilution de la solution mère avec différents volumes d'eau distillée [1].

V.2.2. Solution acide de diphénylcarbazine

On dissout 0.2 g de 1.5-diphénylcarbazine chimiquement pure dans un volume de 100 ml d'alcool éthylique à 95°. Ensuite, on rajoute 400 ml de la solution d'acide sulfurique à une concentration de 176 g/L. On conserve le mélange au réfrigérateur dans un flacon teinté, cette solution peu rester stable pendant un mois environ [1].

V.2.3. Méthode de dosage du Chrome hexavalent

En solution légèrement acide, le chrome hexavalent réagit avec la diphénylcarbazine pour donner une coloration rouge violet susceptible d'un dosage par spectrométrie d'absorption moléculaire.

❖ Protocole opératoire

Dans une fiole jaugée, on introduit 50 ml de la solution à analyser et 3 ml de la solution acide de diphénylcarbazine. On agite, puis on laisse au repos pendant 10 min pour permettre un développement complet de la coloration rouge-violet. On prépare un témoin dans les mêmes conditions avec 50 ml d'eau distillée.

Le dosage du Cr(VI) est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV- Visible 1800 SHIMADZU à la longueur d'onde 540 nm. L'étalonnage a été réalisé avec des concentrations

en soluté variant de 0 à 0.5 mg/l. La courbe d'étalonnage du Cr(VI) est présentée sur la figure V.1 [1].

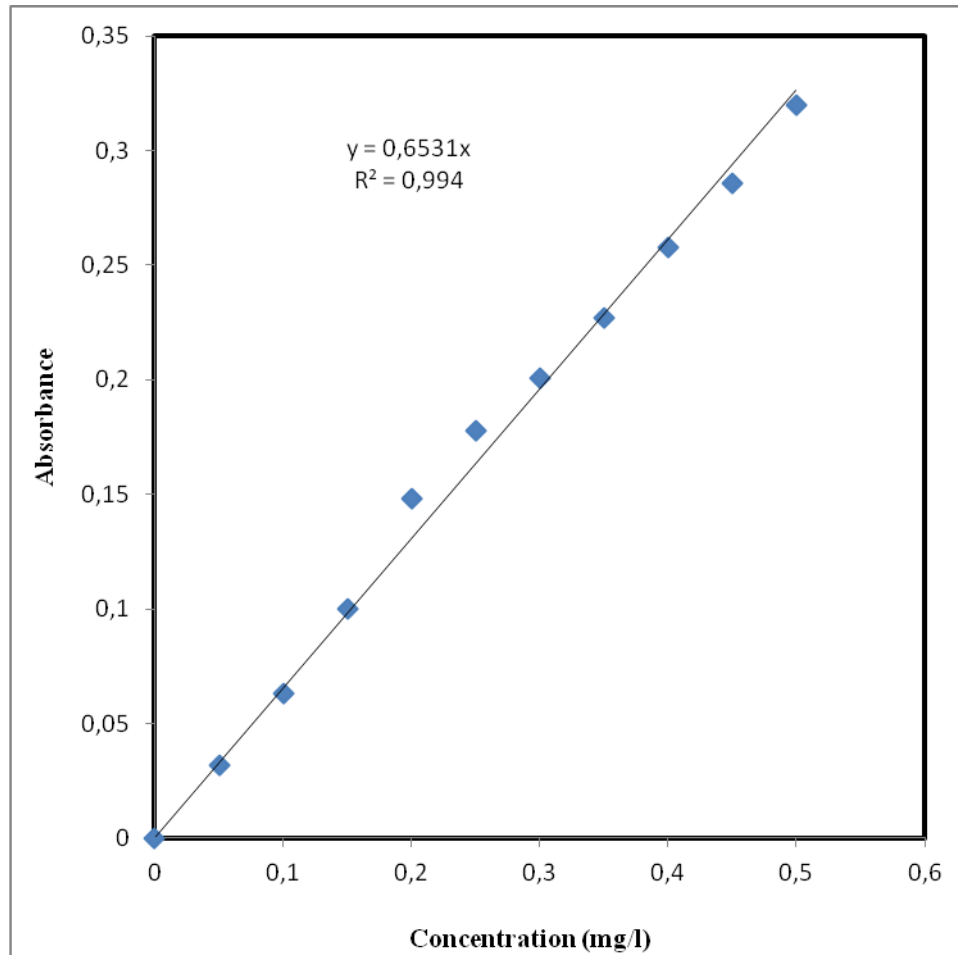


Figure V.1. Courbe d'étalonnage du Cr(VI).

V.3. Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption

Les essais d'adsorptions du chrome hexavalent sur les différents précurseurs préparés a été réalisée en régime statique en utilisant le dispositif expérimental représenté par la figure V.2. Ce dispositif est constitué d'un bécher d'une capacité de 200 ml et d'un agitateur mécanique. L'agitateur est un propulseur à deux lames possédant deux plages de vitesse qui permet de régler la rotation de la tige entre 60 et 2000 tr/min.

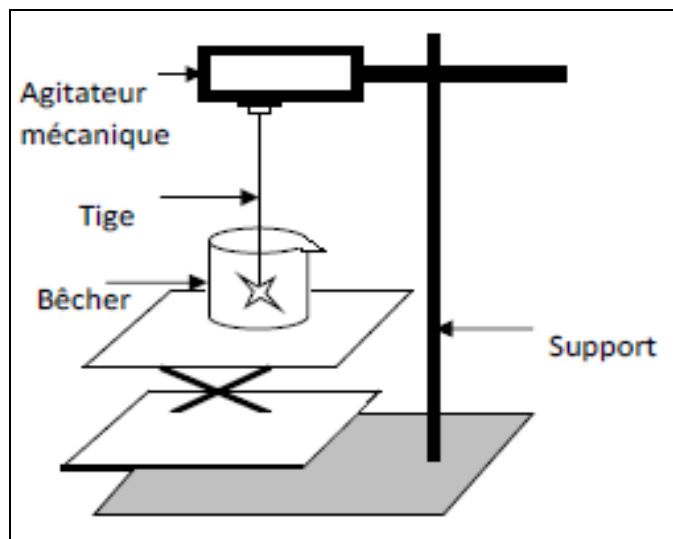


Figure V.2. Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption en mode statique.

V.4. Essais d'adsorption

V.4.1. Evaluation des performances des différents matériaux fonctionnalisés élaborés

Les performances des différents charbons actifs fonctionnalisés élaborés sont évaluées grâce aux phénomènes mis en jeu (adsorption et catalyse) et la contribution de chacun de ces phénomènes à l'élimination du chrome hexavalent.

L'étude du mécanisme d'élimination du chrome hexavalent a consisté à effectuer des tests de cinétique d'adsorption. L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption des matériaux utilisés en fonction des conditions opératoires. Dans ce travail, on s'intéresse à trois variables principales : le taux d'imprégnation des matériaux par le fer, et les conditions de calcination (température et temps). La capacité d'adsorption des différents matériaux a été déterminée par l'équation (II.3).

V.4.2. Optimisation des conditions d'imprégnation du charbon actif (CACN 900)

V.4.2.1. Effet du taux d'imprégnation

❖ Protocole opératoire

Dans le dispositif expérimental représenté par la figure V.2, pour chaque essai on met en contact 1 g de chaque adsorbant Fe5-CACN, Fe10-CACN, et Fe15-CACN avec 100 ml de solution à 100 mg/l de Cr(VI) à pH 2. Le mélange est agité à une vitesse de 200 tr/min. La réaction se déroule à la température ambiante (25 °C). Des prélèvements en fonction du temps sont effectués jusqu'à l'obtention d'une concentration constante en Cr(VI), puis analysés par spectrométrie d'absorption moléculaire.

❖ **Résultats obtenus**

La figure V.3 et le tableau V.1 ci-dessous montre l'effet du taux d'imprégnation sur la capacité d'adsorption du chrome hexavalent et l'évolution du temps de contact.

Tableau V.1 : Variation de la concentration de la solution en Cr(VI) en fonction du temps (adsorption sur les charbons actifs fonctionnalisés Fe5-CACN, Fe10-CACN, et Fe15-CACN).

	Fe5-CACN		Fe10-CACN		Fe15-CACN	
t (min)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)
0	101.450	0	98.000	0	98.000	0
15	43.400	5.805	46.000	5.200	60.200	3.780
30	22.425	7.902	25.240	7.276	39.425	5.857
45	10.000	9.145	12.000	8.600	32.050	6.595
60	0.375	10.107	9.000	8.900	21.825	7.6175
75	0.375	10.107	2.500	9.550	16.075	8.192
90	0.375	10.107	1.900	9.610	12.625	8.537
120	0.375	10.107	1.525	9.647	5.725	9.227
150	0.375	10.107	0.750	9.725	3.825	9.417
180	0.375	10.107	0.750	9.725	1.150	9.685
210	0.375	10.107	0.750	9.725	0.900	9.710
240	0.375	10.107	0.750	9.725	0.900	9.710

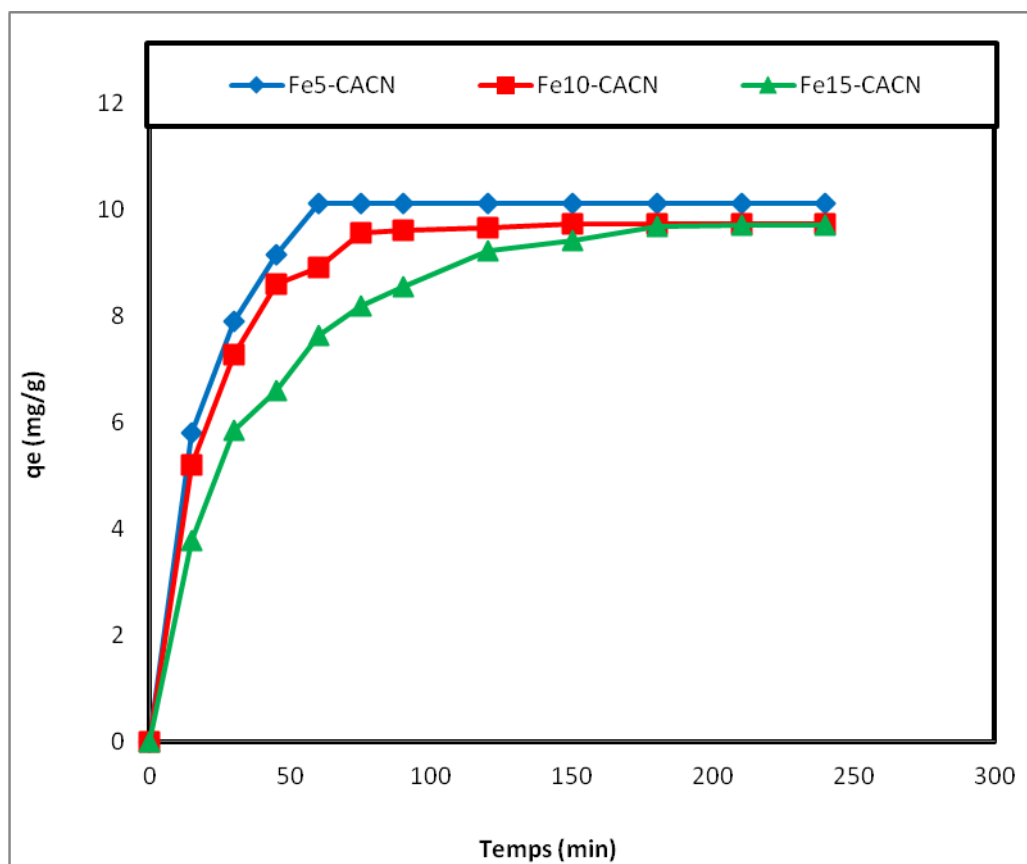


Figure V.3. Effet du taux d'imprégnation des charbons actifs par le fer sur la capacité d'adsorption du Cr(VI).

D'après les résultats obtenus, on peut voir que l'élimination de Cr(VI) est extrêmement rapide au cours des 30 premières minutes et tend à devenir plus lente avec l'augmentation de la durée d'agitation. Au bout de 60 min, 75 min et 120 min, le système atteint l'équilibre pour Fe5-CACN, Fe10-CACN et Fe15-CACN respectivement. On peut également constater que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la teneur en fer imprégné dans l'ordre suivant : Fe5-CACN > Fe10-CACN > Fe15-CACN. Ces résultats suggèrent que lorsque la teneur de l'agent imprégnant est forte (15 %), les particules de fer bloquent les pores du matériau, abaissant ainsi la surface spécifique, donc la cinétique d'adsorption est ralentie et la capacité d'adsorption devient plus faible.

V.4.2.2. Effet de la température de calcination

❖ Protocole opératoire

Les expériences ont été menées dans le même dispositif expérimental décrit précédemment (Figure V.2). Une quantité de 1 g de chaque charbon actif (Fe5-CACN/300,

Fe5-CACN, et Fe5-CACN/500), imprégné avec 5 % en fer, puis calciné à 300, 400, et 500 °C pendant 2 h est placée dans un bêcher avec une solution de 100 ml de Cr(VI) à la concentration initiale de 100 mg/l. Le mélange est agité à une vitesse de 200 tr/min. La réaction se déroule à température ambiante (25 °C). Au cours du temps, on prélève une partie aliquote constante du mélange et on détermine la concentration résiduaire de la solution en Cr(VI).

❖ **Résultats obtenus**

La relation entre la température de calcination et l'élimination du Cr(VI) est décrite par la figure V.4 et illustré dans le tableau V.2 ci-dessous.

Tableau V.2 : Variation de la concentration de la solution en Cr(VI) en fonction du temps pour les charbons actifs fonctionnalisés préparés Fe5-CACN/300, Fe5-CACN, et Fe5-CACN/500.

	Fe5-CACN/300		Fe5-CACN		Fe5-CACN/500	
t (min)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)
0	99.150	0	101.450	0	96.850	0
15	54.400	4.475	43.400	5.805	45.000	5.185
30	29.475	6.967	22.425	7.902	23.025	7.382
45	19.000	8.015	10.000	9.145	12.750	8.410
60	14.250	8.490	0.375	10.107	2.300	9.455
75	9.250	8.990	0.375	10.107	1.150	9.570
90	4.975	9.417	0.375	10.107	0.375	9.647
120	1.900	9.725	0.375	10.107	0.375	9.647
150	0.75	9.840	0.375	10.107	0.375	9.647
180	0.375	9.877	0.375	10.107	0.375	9.647

210	0.375	9.877	0.375	10.107	0.375	9.647
240	0.375	9.877	0.375	10.107	0.375	9.647

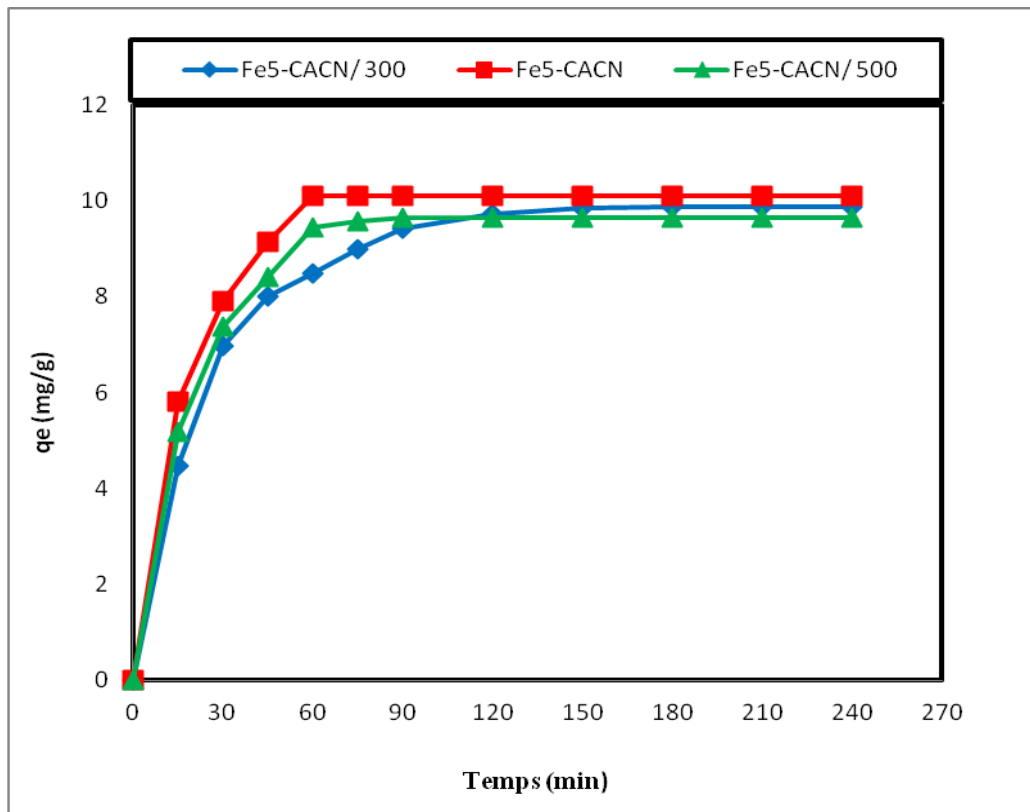


Figure V.4. Effet de la température de calcination sur l'élimination du Cr(VI) par adsorption sur Fe5-CACN/300, Fe5-CACN, et Fe5 CACN/500.

D'après les résultats obtenus, on observe que l'équilibre est atteint après 90 min pour Fe5-CACN/300 et après 60 min pour Fe5-CACN et Fe5-CACN/500. La capacité d'adsorption maximale est obtenue à 400 °C, où on a un développement important de la porosité du matériau à cette température.

V.4.2.3. Effet du temps de calcination

❖ Protocole opératoire

Dans le dispositif expérimental décrit dans la figure V.2, on met en contact avec 1 g de chaque adsorbant (Fe5-CACN/1, Fe10-CACN, Fe15-CACN/3), 100 ml de solution à 100 mg/l de Cr(VI) à pH 2. Le mélange est agité à une vitesse de 200 tr/min. La réaction se déroule à la température ambiante (25 °C). Des prélèvements en fonction du temps sont

effectués jusqu'à l'obtention d'une concentration constante en Cr(VI). Ils sont ensuite analysés par spectrométrie d'absorption moléculaire.

❖ **Résultats obtenus**

La figure V.5 et le tableau V.3 ci-dessous montrent l'effet du temps de calcination du charbon fonctionnalisé sur sa capacité d'adsorption vis-à-vis du chrome hexavalent et son évolution en fonction du temps de contact.

Tableau V.3 : Variation de la concentration de la solution en Cr(VI) en fonction du temps sur les charbons actifs fonctionnalisés préparés Fe5-CACN/1, Fe5 -CACN, Fe5 CACN/3.

t (min)	Fe5-CACN/1		Fe5-CACN		Fe5-CACN/3	
	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)
0	96.350	0	101.450	0	90.650	0
15	67.000	2.935	43.400	5.805	69.000	2.165
30	52.500	4.385	22.425	7.902	56.500	3.415
45	33.000	6.335	10.000	9.145	39.000	5.165
60	24.500	7.185	0.375	10.107	23.350	6.730
75	19.000	7.735	0.375	10.107	20.000	7.065
90	14.925	8.1425	0.375	10.107	15.220	7.543
120	6.000	9.035	0.375	10.107	12.000	7.865
150	5.000	9.135	0.375	10.107	11.130	7.952
180	3.050	9.330	0.375	10.107	10.370	8.028
210	2.300	9.405	0.375	10.107	8.000	8.265

240	1.550	9.480	0.375	10.107	5.190	8.546
300	0.750	9.560	0.375	10.107	0.700	8.995
360	0.750	9.560	0.375	10.107	0.700	8.995

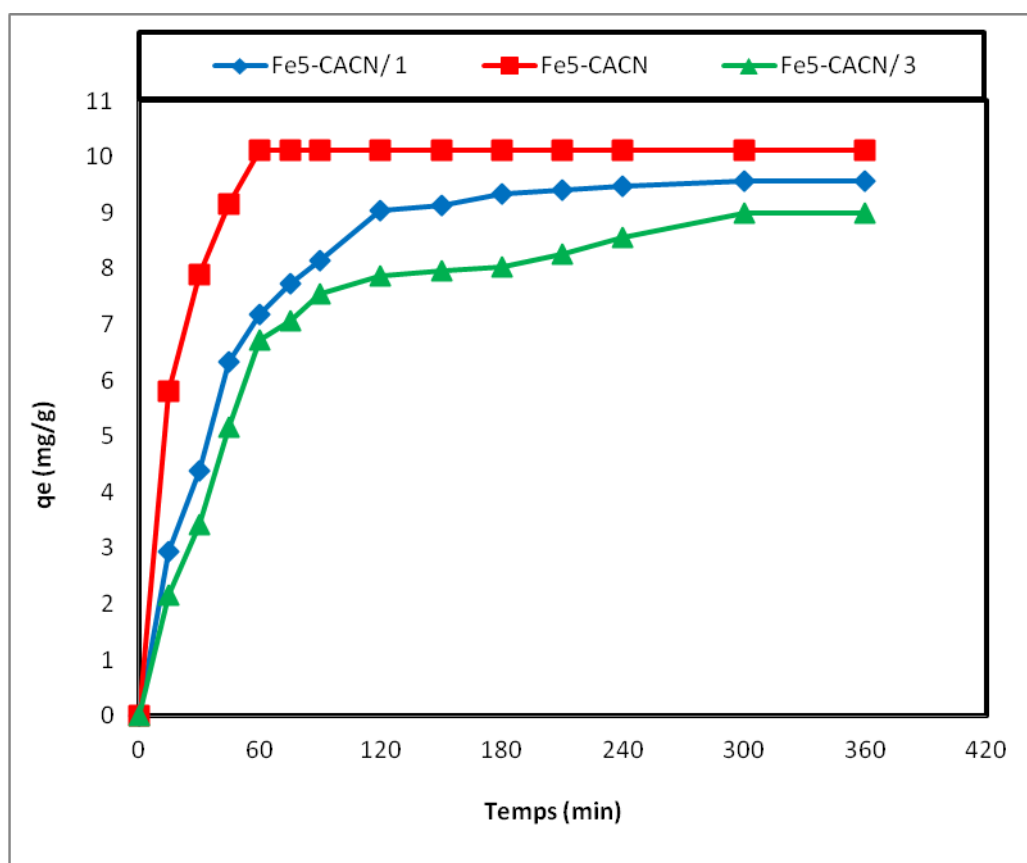


Figure V.5. Effet du temps de calcination sur l'élimination du Cr(VI) par adsorption sur Fe5-CACN/1, Fe5 -CACN, et Fe5 CACN/3.

D'après les résultats, on peut voir que la capacité d'adsorption augmente lorsque le temps de calcination des charbons actifs imprégnés augmente de 1h à 2h, alors que quand le temps de calcination passe à 3h la capacité d'adsorption diminue et l'équilibre d'adsorption sur Fe5-CACN/1, Fe5-CACN, Fe5-CACN/3 est atteint après 120, 60 et 180 min respectivement. Ceci peut s'expliquer par la destruction de la structure interne des charbons actifs fonctionnalisés aux hautes températures de calcination.

Par conséquent, nous considérons que les conditions optimales sont obtenues lorsque le charbon actif de coquille de noix a été imprégné par le fer à 5% puis calcinée sous flux d'azote à 400 ° C pendant 2 h.

V.4.3. Comparaison de la capacité et de la cinétique d'adsorption du charbon actif (CACN 900) et du charbon fonctionnalisé obtenu dans les conditions optimales (Fe5-CACN)

Pour mieux rendre compte de l'effet bénéfique de l'apport de fer déposé sur le charbon actif, nous avons fait une comparaison entre la quantité maximale adsorbée et la cinétique d'adsorption du chrome hexavalent sur le charbon actif issu des coquilles de noix et le charbon actif fonctionnalisé obtenu dans les conditions optimales.

❖ Protocole opératoire

On introduit pour chaque essai un volume de 100 ml de la solution de Cr(VI) à une concentration initiale de 100 mg/l, l'agitation est réglée à 200 tr/min, l'on ajoute 1 g de chaque matériaux (CACN 900, Fe5/CACN), et on entame alors l'agitation. Des prélèvements en fonction du temps sont effectués pour chaque solution jusqu'à l'obtention d'une concentration constante en Cr(VI). Après on calcule la capacité d'adsorption selon l'équation (II.3).

❖ Résultats obtenus

Les résultats sont regroupés dans le tableau V.4 et illustrés par la figure V.6.

Tableau V.4: Variation de la concentration de la solution en Cr(VI) en fonction du temps au contact du charbon actif (CACN 900), et du charbon actif fonctionnalisé (Fe5-CACN).

t (min)	CACN 900		Fe5-CACN	
	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)
0	101.100	0	101.45	0
15	95.200	0.590	43.4	5.805
30	90.000	1.110	22.425	7.902
45	87.430	1.367	10	9.145
60	81.425	1.967	0.375	10.107
120	67.670	3.343	0.375	10.107
150	64.000	3.710	0.375	10.107

180	61.725	3.937	0.375	10.107
210	54.130	4.697	0.375	10.107
240	49.000	5.210	0.375	10.107
300	44.120	5.698	0.375	10.107
360	42.000	5.910	0.375	10.107
390	41.100	6.000	0.375	10.107
570	28.225	7.287	0.375	10.107
690	17.800	8.330	0.375	10.107
840	8.800	9.230	0.375	10.107
900	5.825	9.527	0.375	10.107
960	3.600	9.750	0.375	10.107
1080	3.600	9.750	0.375	10.107
1200	3.600	9.750	0.375	10.107

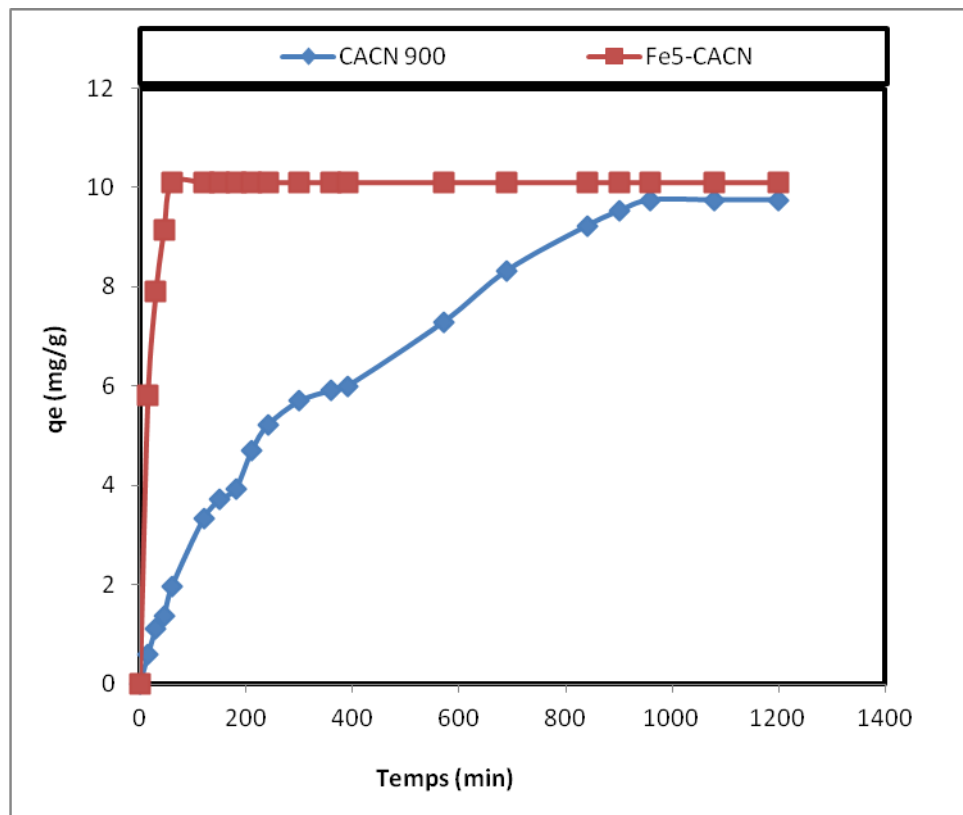


Figure V.6. Courbes cinétiques de l'élimination du Cr(VI) sur CACN 900 et Fe5-CACN.

Les courbes cinétiques obtenues pour l'élimination de Cr(VI) des solutions aqueuses sur CACN 900 et Fe5-CACN sont représentées sur la figure V.6. On peut observer que le fer supporté sur le charbon actif de coquille de noix améliore la cinétique d'adsorption, il est intéressant de noter qu'environ 99.63 % de Cr(VI) ont été éliminés en 60 min, mais en même temps seulement 19.46 % de Cr(VI) ont été éliminés par CACN 900. L'équilibre d'adsorption est atteint après 60 min, et 840 min pour Fe5-CACN et CACN 900 respectivement. Il apparaît également que le charbon actif imprégné présente une meilleure amélioration de la capacité d'adsorption vis-à-vis du Cr (VI) par rapport au charbon actif utilisé sans modification.

En examinant les résultats, nous pouvons comprendre l'effet de l'insertion du fer dans la structure du charbon actif. Les oxydes de fer principalement sous des formes amorphes ont une affinité et une sélectivité élevées pour les oxyanions Cr(VI). L'imprégnation des charbons actifs par les oxydes de fer peut être vue positivement sur deux axes, la haute sélectivité des oxydes ferriques pour le Cr(VI) et la grande surface du charbon actif qui offre des sites réactifs adéquats pour le dépôt de la charge en fer [2].

V.4.4. Paramètres affectant l'adsorption du Cr(VI) sur le charbon actif fonctionnalisé (Fe5-CACN)

Pour améliorer le pouvoir adsorbant du charbon actif fonctionnalisé Fe5-CACN vis-à-vis des ions métalliques de chrome hexavalent, nous avons opté pour l'optimisation des conditions opératoires suivantes : masse du solide, pH, et température.

V.4.4.1. Effet de la masse de l'adsorbant

❖ Protocole opératoire

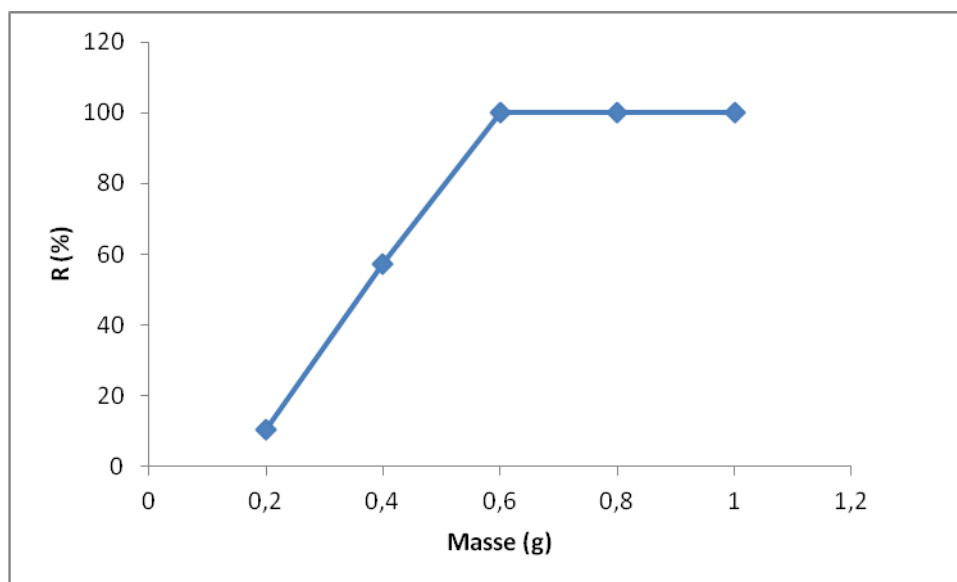
Afin d'optimiser la masse de Fe5-CACN nécessaire pour l'élimination du Cr(VI), on met 100 ml de la solution de Cr(VI) à 10 mg/l dans une série de béchers, on ajoute des quantités croissantes de l'adsorbant, variant de 0.2 à 1 g. L'agitation se déroule à 200 tr/min à la température ambiante de 25 °C. au moment de l'équilibre, des prélèvements sont effectués et analysés.

❖ Résultats obtenus

L'effet de la masse de Fe5-CACN sur l'adsorption du Cr(VI) est représenté sur la figure V.7 et illustré dans le tableau V.5.

Tableau V.5: Variation du rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction de la masse.

Masse (g)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	R (%)
0.2	10.012	8.978	10.327
0.4	10.425	4.471	57.112
0.6	10.325	0.0012	99.9884
0.8	10.050	0.001	99.99
1.0	10.599	0.0025	99.9764

**Figure V.7.** Variation du pourcentage d'élimination du Cr(VI) en fonction de la masse de Fe5-CACN.

Les résultats montrent que l'adsorption augmente proportionnellement avec la masse de Fe5-CACN entre 0.2 et 0.6 g. En effet, le rendement d'élimination du Cr(VI) augmente considérablement jusqu'à une valeur optimale avoisinant les 99.9884 %. Au-delà de 0.6 g un palier est obtenu avec une adsorption qui continue d'une manière constante, pouvant atteindre les 99.9764 % pour une masse de 1 g de Fe5-CACN. L'adsorption rapide et croissante dans le premier intervalle de masse est due à la disponibilité de sites actifs sur la surface de l'adsorbant qui facilite la fixation des ions Cr(VI). Quand le palier est atteint, l'adsorption du métal sur les sites actifs de Fe5-CACN reste presque constante, car l'équilibre d'adsorption est atteint.

V.4.4.2. Effet du pH initial de la solution de chrome

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'adsorption des métaux car il influe directement sur la charge de la surface des adsorbants et la nature des espèces ioniques des adsorbats. De fait l'adsorption ou la capacité d'adsorption évolue certainement avec le pH. Nous avons donc trouvé judicieux d'étudier l'effet du pH sur l'adsorption du Cr(VI) par Fe5-CACN.

❖ protocole opératoire

Nous avons mélangé 100 ml d'une solution de Cr(VI), de concentration initiale 10 mg/l avec 0.6 g d'adsorbant (Fe5-CACN) et ce pour un domaine de pH variant de 2 à 10, tout en maintenant la température constante à 25 °C. Le pH de la solution est ajusté par ajout de HCl (0.1 M) ou de NaOH (0.1 M). Au temps d'équilibre, des prélèvements sont effectués puis analysés.

❖ Résultats obtenus

Le tableau V.6 et la figure V.8 ci-dessous présentent les résultats de la variation du rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction du pH.

Tableau V.6: Variation du rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction du pH.

pH	C₀ (mg/l)	C_e (mg/l)	R (%)
2	10.325	0.0012	99.9884
4	10.315	2.020	80.620
6	10.315	6.635	35.734
8	10.051	8.810	12.347
10	10.599	9.956	03.104

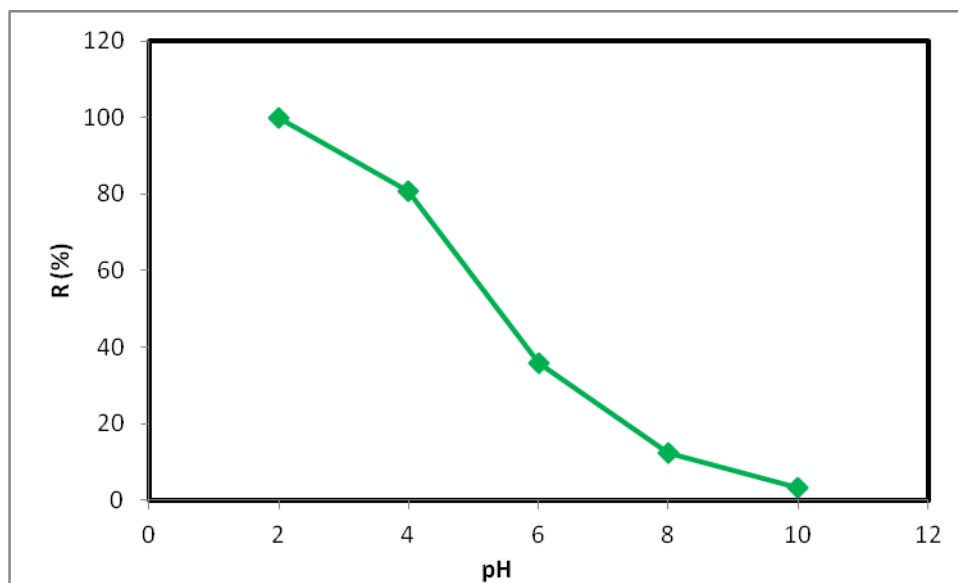


Figure V.8. Effet du pH sur l'adsorption de Cr(VI) sur le Fe5-CACN.

L'effet du pH sur l'adsorption de Cr(VI) sur la surface de Fe5-CACN est présenté sur la figure V.12 qui montre que lorsque la valeur du pH augmente de 2 à 10, le rendement d'élimination du Cr(VI) diminue significativement de 99.9884 % à 3.104 %. Donc, le pH optimal dans cette réaction est de 2 et toutes les autres expériences ont été réalisées à ce pH.

Les résultats montrent que le pH acide est favorable pour l'adsorption des ions chrome. Ce phénomène a été expliqué par plusieurs auteurs. Ils ont constaté que L'ajout des ions H^+ pour baisser le pH à des valeurs inférieures à 6 provoque une augmentation des charges positives (charges des ions H^+ + charges de la surface de l'adsorbant) [3], et par conséquent favorise l'adsorption du Chrome qui existe sous sa forme anionique prédominante ($HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$) dans ce domaine de pH [4], alors que pour un $pH > 6$, on retrouve plutôt l'espèce CrO_4^{2-} . A un pH basique, l'adsorption des ions chrome diminue par l'effet des ions hydroxyles (OH^-) qui peuvent s'adsorber sur la surface du matériau diminuant ainsi le nombre de sites accessibles aux ions Cr(VI). La surface devient de moins en moins protonée, entraînant une répulsion entre les espèces anioniques de Cr(VI) et la surface du charbon actif fonctionnalisé.

V.4.4.3. Effet de la température sur la capacité d'adsorption du chrome

❖ protocole opératoire

Des essais d'adsorption à différentes températures du milieu réactionnel 10 °C, 25 °C et 45 °C ont été réalisées à fin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du

Cr(VI) par Fe5-CACN. On met une masse de 0.6 g de l'adsorbant en contact avec 100 ml de solution contenant les ions chrome à une concentration de 10 mg/l. Le pH du mélange est ajusté à 2 avec une agitation à 200 tr/min. Une fois le temps d'équilibre atteint, des prélèvements sont effectués et analysés par spectrométrie d'absorption moléculaire.

❖ **Résultats obtenus**

Le tableau V.7 et la figure V.9 ci -dessous représentent l'effet de la température sur la capacité d'adsorption de Fe5-CACN vis-à-vis du chrome.

Tableau V.7: Variation du rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction de la température.

Température (°C)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	R (%)
10	11.4500	3.0010	73.7904
25	11.3000	0.0010	99.9911
45	11.7000	0.0002	99.9983

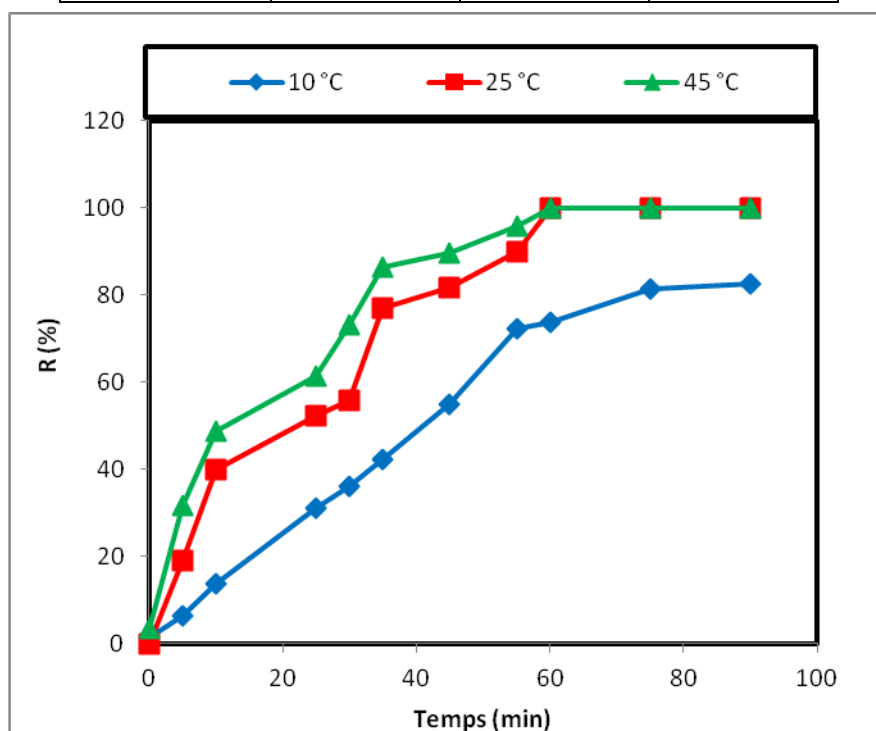


Figure V.9. Effet de la température sur l'adsorption du Cr(VI).

On peut observer qu'il y a une nette amélioration du taux d'adsorption du Cr(VI) quand la température du milieu augmente, en effet, le taux d'adsorption augmente de 73.79 à 99.99 % lorsque la température augmente de 10 à 45 °C après 1 h de contact. Le résultat obtenu laisse penser que l'adsorption du Cr(VI) par Fe5-CACN semble être un phénomène endothermique. Cela est expliqué par la progression de la mobilité des ions Cr(VI) dans la solution qui conduit à une adsorption rapide sur les sites actifs de Fe5-CACN.

V.4.5. Tracé des isothermes d'adsorption

❖ protocole opératoire

Dans le même dispositif expérimental précédemment décrit, une quantité de 0.6 g du charbon actif fonctionnalisé préparé dans les conditions optimisés (Fe5-CACN) est placée dans un bêcher, ensuite une solution de 100 ml contenant l'élément à doser est ajoutée. La concentration de l'élément en question Cr(VI) est comprise entre 10 et 400 mg/l. Le mélange est agité à une vitesse de 200 tr/min et la réaction se déroule à la température ambiante (25 °C) et à pH 2.

Lorsque l'équilibre est atteint (le temps d'équilibre d'adsorption a été déterminé lors de l'étude préliminaire), on effectue des prélèvements pour mesurer la concentration à l'équilibre (C_e) en Cr(VI). Cette analyse permet de doser la concentration à l'équilibre ce qui permet d'évaluer la quantité de l'adsorbant retenue par l'adsorbant. La quantité adsorbée sur l'adsorbant est donnée par la relation (II.3). L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité adsorbée (x/m) en fonction de la concentration (C_e) de la solution en chrome hexavalent à l'équilibre : $x/m = f(C_e)$.

❖ Résultats obtenus

Le tableau V.8 regroupe les résultats d'adsorption obtenus et l'isotherme obtenue est représentée par la figure V.10.

Tableau V.8: Variation de la capacité d'adsorption du charbon actif fonctionnalisé Fe5-CACN en fonction de la concentration à l'équilibre de Cr(VI).

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)
11.300	0.001	1.883
34.750	0.010	5.790
59.525	0.200	9.887
121.175	28.450	15.454

197.950	78.000	19.992
300	138.000	27.000
400	220.000	30.000

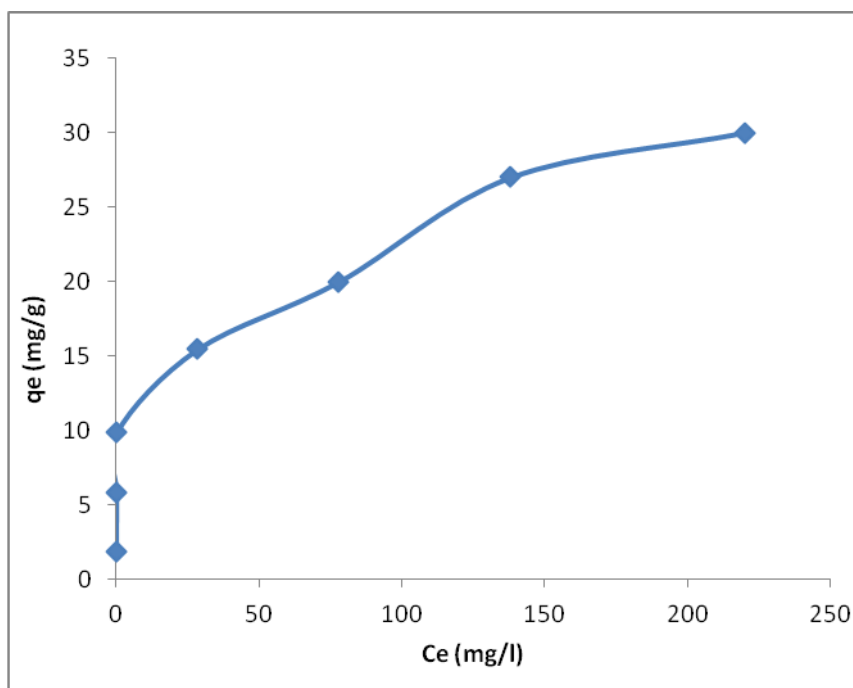


Figure V.10. Isothermes d'adsorption du Cr(VI) sur Fe5-CACN.

Les résultats du tableau ci-dessus montrent que le charbon actif fonctionnalisé préparé possède un pouvoir adsorbant assez important vis-à-vis du chrome hexavalent. L'isotherme est de type I, indiquant une forte affinité et signifie qu'à de faibles concentrations en Cr(VI), l'adsorption est presque totale. La capacité d'adsorption maximale du matériau Fe5-CACN vis-à-vis du Cr(VI), déterminée sur le palier de l'isotherme est de 30 mg/g.

V.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Un grand nombre de modèles présentant la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée à la surface du solide (q_e) et la concentration du soluté en solution (C_e), a été développé par différents chercheurs, la plupart de ces isothermes ont été d'abord proposées en phase gazeuse puis adaptées aux phénomènes d'adsorption en phase liquide.

❖ Résultats obtenus

Afin d'examiner la possibilité de modélisation des résultats expérimentaux obtenus, nous avons adopté deux modèles très appliqués dans l'adsorption en mode statique, ce sont les modèles de Langmuir et Freundlich. L'emploi des équations linéaires de ces deux modèles

(voir équations II.5 et II.8 du chapitre II) sur les résultats expérimentaux obtenus, nous a permis de tracer les isothermes correspondantes à l'adsorption du Cr(VI) sur le matériau fonctionnalisé (figure V.11 et V.12).

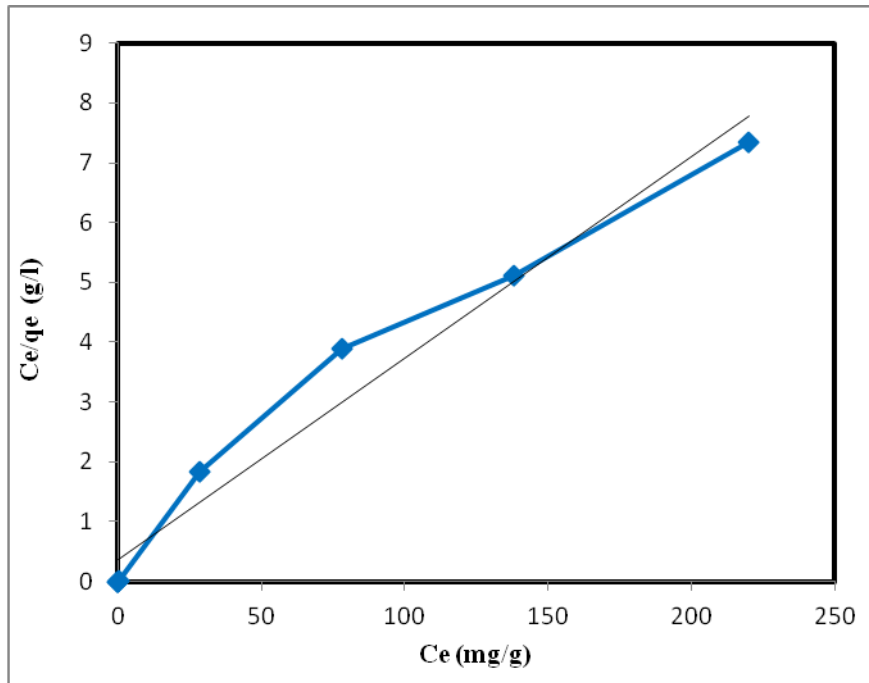


Figure V.11. Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

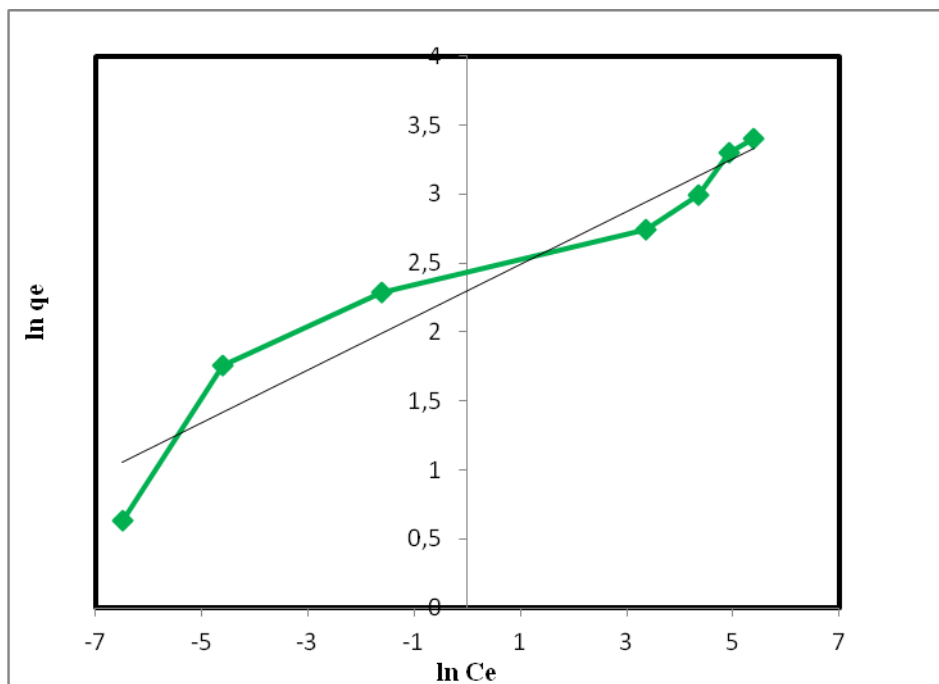


Figure V.12. Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

Les constantes cinétiques et les coefficients de corrélations déduits de ces isothermes sont représentés dans le tableau V.9.

Tableau V.9. Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Cr(VI) sur Fe5-CACN.

Modèle d'isotherme de Langmuir			Modèle d'isotherme de Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R	K_F (mg/g)	n	R
29.673	0.093	0.983	9.963	5.214	0.960

D'après ce tableau on peut remarquer que la valeur du coefficient de corrélation (R) est plus élevée pour l'isotherme de Langmuir, cela signifie que l'équation d'isotherme de Langmuir représente mieux le processus d'adsorption du Cr(VI) sur le charbon fonctionnalisé Fe5-CACN. Ceci est probablement dû à la distribution uniforme des sites actifs à la surface de Fe5-CACN.

La valeur de n dans le modèle de Freundlich est supérieure à 1 ($n > 1$), ce qui indique la grande intensité d'adsorption du Cr(VI) sur le charbon actif fonctionnalisé Fe5-CACN.

V.6. Etude cinétique de l'adsorption du chrome (VI) sur le charbon actif fonctionnalisé

Afin d'examiner la cinétique de transfert de masse du Cr(VI) à la surface de Fe5-CACN, deux modèles cinétiques ont été utilisés. La conformité entre les données expérimentaux et le modèle prédit se basent sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), plus la valeur R^2 est proche de l'unité plus le modèle est mieux représentatif pour décrire correctement la cinétique d'adsorption du chrome (VI) sur Fe5-CACN.

❖ protocole opératoire

Dans le dispositif expérimental décrit dans la figure V.2, on met 0.6 g de l'adsorbant (Fe5-CACN) en contact avec 100 ml d'une solution Cr(VI) à 10 mg/l. La température est fixée 25 °C. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps différents. Ils sont ensuite analysés par spectrométrie d'absorption moléculaire.

❖ Résultats obtenus

Les résultats de l'application des deux modèles cinétiques sont présentés dans les figures V.13, V.14, et les constantes cinétiques déduites de ces derniers sont regroupés dans le tableau V.10.

Tableau V.10. Paramètres obtenus pour les deux modèles cinétiques étudiés.

Adsorbant	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	k_1 (1/min)	q_e calc (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg min)	q_e calc (mg/g)	R^2
Fe5-CACN	0.0324	1.7640	0.9050	0.0419	1.4643	0.8710

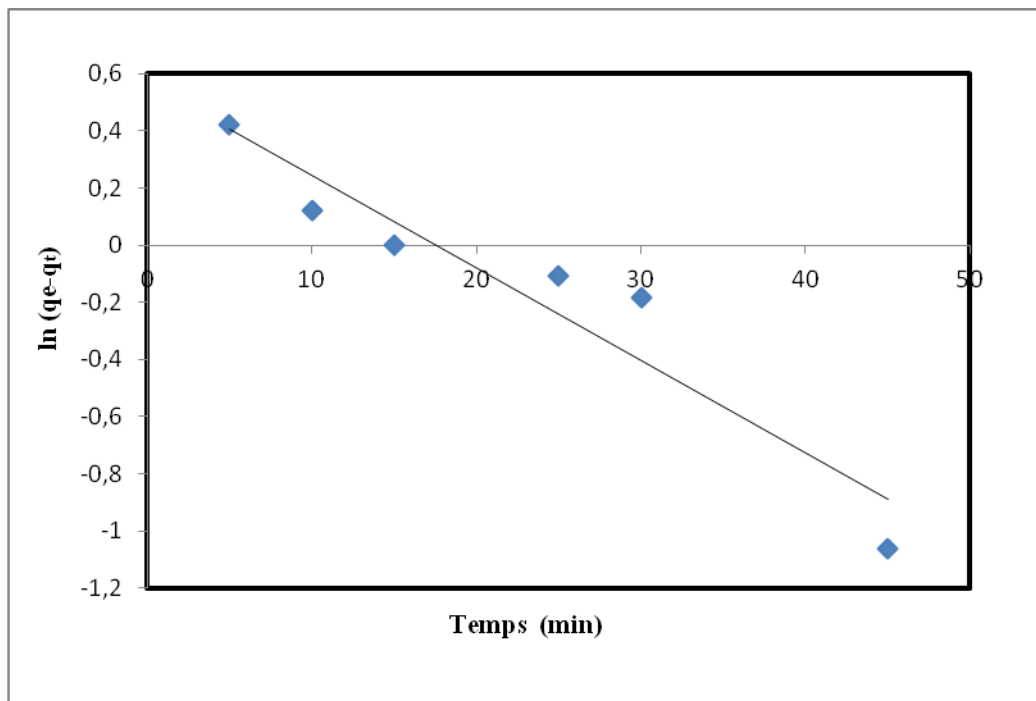


Figure V.13. Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour l'adsorption du Cr(VI) sur Fe5-CACN.

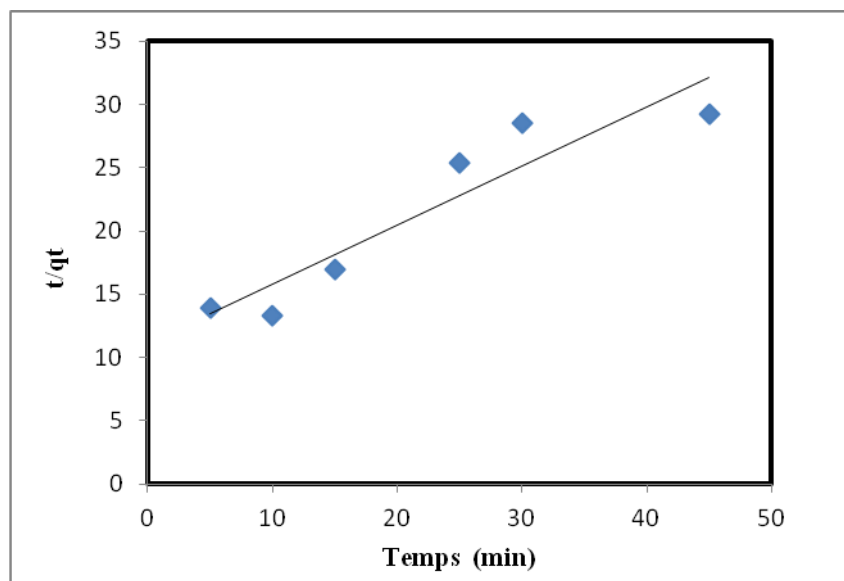


Figure V.14. Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre pour l'adsorption du Cr(VI) sur Fe5-CACN.

Le tableau V.10 montre que la valeur du coefficient de corrélation pour le pseudo-premier ordre est supérieure à celle du pseudo-deuxième ordre. De plus, la valeur de la capacité d'adsorption (q_e) calculée par le modèle pseudo-premier ordre est également proche de celle déterminée par l'expérience. Ceci indique que le modèle d'adsorption de pseudo-premier ordre est plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du Cr(VI) sur Fe5-CACN.

V.7. Conclusion

D'après l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre, concernant les essais d'adsorption du Cr(VI) sur le charbon activé à 900 °C et les charbons actifs fonctionnalisés préparés dans les différentes conditions d'imprégnation on peut conclure que :

- Les conditions optimales d'imprégnation sont obtenues lorsque le charbon actif de coquille de noix a été imprégné par 5 % de fer, puis calcinée sous flux d'azote à 400 °C pendant 2 h.

La comparaison de la capacité d'adsorption et de la cinétique d'adsorption du charbon actif (CACN 900) et du charbon actif fonctionnalisé, préparé dans les conditions optimales (Fe5-CACN), montre que le temps d'équilibre d'adsorption est atteint après 60 min seulement

pour Fe5-CACN, et au bout de 840 min pour CACN 900, avec des quantités adsorbées maximum de 10.107 et 9.750 mg/g respectivement.

Les résultats d'optimisation des paramètres affectants l'adsorption du Cr(VI) sur le charbon actif fonctionnalisé (Fe5-CACN), ont montré qu'à la température ambiante (25 °C), un pH égale à 2, et une masse de 0.6 g de (Fe5-CACN), suffisaient à réduire la concentration initiale en métal avec un taux considérable de l'ordre de 99.9884 %.

L'isotherme d'adsorption obtenue lors de l'adsorption du métal lourd étudié sur le charbon actif fonctionnalisé correspond à une isotherme de type I.

La capacité d'adsorption maximale de Fe5-CACN vis-à-vis du Cr(VI) déterminée sur le palier de l'isotherme est de 30 mg/g.

D'après ces résultats, nous pouvons également constater qu'il y a une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Langmuir, à la température ambiante, ce qui indique que le modèle de Langmuir est le mieux approprié pour caractériser l'adsorption du Cr(VI) sur Fe5-CACN.

L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle de pseudo-premier ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du Cr(VI) sur Fe5-CACN.

Références bibliographiques

- [1] J. Rodier. Analyse de l'eau, 8ème édition, Paris, édition Dunod, 1997.
- [2] W. Liu, J. Zhang, C. Zhang, Y. Wang, and Y. Li. Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified activated carbon prepared from Trapa natans husk, Chemical Engineering Journal, 162(2010) 677–684.
- [3] S. Baral, S. Dasa, P. Rath. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, Biochemical Engineering Journal, 31 (2006) 216 – 222.
- [4] A. Chakir , J.Bessiere , K. Kacemi , and M. Bouchaib. Comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite, Journal Hazardous Materials , B95 (2002) 29-46.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude consiste en la préparation de charbons actifs à partir de déchets agricoles (la biomasse végétale), et leurs fonctionnalisations afin d'obtenir un adsorbant spécifique applicable pour le traitement des eaux, et notamment pour la dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds. Le chrome hexavalent a été choisi comme modèle de polluant inorganique. La cinétique d'adsorption de ce métal sur le charbon actif préparé et sur le charbon actif fonctionnalisé a été étudiée. Le matériau naturel que nous avons utilisé comme précurseur ou matière première pour la fabrication du charbon actif est issue des résidus de l'agriculture, il s'agit des déchets des coquilles de noix.

La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture, par pyrolyse et activation physique avec la vapeur d'eau dans une atmosphère inerte (N_2) a fait l'objet de nombreuses études. Ce procédé permet de préparer des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très développée et de grandes surfaces spécifiques. Afin d'améliorer ces caractéristiques structurales, les conditions opératoires de pyrolyse (température et temps) ont été variés puis optimisées. Les tests d'adsorption ont démontré que la capacité d'adsorption de l'adsorbant préparé vis-à-vis du Cr(VI) augmente avec l'augmentation de la température de pyrolyse jusqu'à 900 °C pendant 1 h, puis diminue à une température plus élevée, donc la température de pyrolyse optimale est fixée à 900 °C et le temps à 1 h.

L'incorporation de métaux de transition à la surface du charbon actif apparaît comme une première piste pour améliorer ses caractéristiques. En effet, dans le domaine d'étude de l'adsorption, des travaux précédents ont montré que le dépôt de métaux de transition sur les adsorbants pourrait aider à préserver leur structure poreuse tout en accélérant les vitesses d'élimination du polluant et en améliorant leur capacité d'adsorption. Le charbon actif de coquille de noix obtenues dans les conditions optimales de pyrolyse (CACN 900) a été utilisé comme support pour les oxydes de fer. Le dépôt de ce métal se fait par imprégnation du précurseur métallique dissous dans l'eau à différentes proportions, puis une calcination sous un flux d'azote à différentes températures (300, 400 et 500 °C) pendant trois durées de calcination différentes (1 h, 2 h, et 3 h). D'après les résultats d'adsorption du Cr(VI), nous considérons que les conditions optimales sont obtenues lorsque le charbon actif de coquille de noix a été imprégné par 5% de fer, et calcinée sous flux d'azote à 400 °C pendant 2 h. Ce matériau (Fe5-CACN) a été choisi sur la base des résultats des essais d'adsorption du Cr(VI).

Nous avons déterminé quelques caractéristiques physico-chimiques du matériau utilisé à l'état brut (CN). Il en ressort que la teneur en cendre est très faible (0.519 %), alors que la teneur en carbone du biomatériau est assez élevée (48.07 %).

Les matériaux (CN, CACN 900, Fe-CACN) ont été caractérisés par les méthodes de caractérisations structurales suivantes : L'analyse Thermogravimétrique (ATG), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Grâce à la technique de la DTG nous avons observé que la courbe de thermogravimétrie différentielle en fonction de la température du biomatériau (CN) suit une évolution similaire à celle de la cellulose et de la lignine, qui se décomposent dans un large domaine de température.

L'analyse thermique ATG des (CN, CACN 900) montre que la température de décomposition est plus élevée (environ 900 °C) pour le matériau à l'état naturel (CN), et 400 °C pour le CACN 900.

La caractérisation spectroscopique par FTIR de nos matériaux naturels (CN) indique la présence des groupements fonctionnels de type alcène, aromatique, cétone, alcool, hydroxyle, éther et carboxyle, caractéristiques des constituants essentiels des matériaux végétaux (la cellulose, l'hémicellulose et la lignine).

L'analyse FTIR de (CACN 900) montre, que certaines bandes d'absorption situées entre (3400 - 3200 cm^{-1}), et à 1600 cm^{-1} ont disparus avec une diminution de l'intensité des bandes aliphatiques autour de 2921 cm^{-1} . Egalement, une nouvelle bande apparaît à 2000 cm^{-1} , attribué aux groupes $\text{C} = \text{C}$ en raison de l'augmentation de l'aromaticité des coquilles de noix après leur activation à haute température.

La caractérisation spectroscopique par FTIR des charbons actifs fonctionnalisés, et du charbon actif sont presque semblables, ce qui indique la présence des mêmes groupements fonctionnels à leurs surfaces, cependant un nouveau pic apparaît à 1084 cm^{-1} probablement est attribué au ($\text{Fe} = \text{O}$) ce qui indique une interaction entre le métal et l'oxygène.

La caractérisation morphologique par le (MEB) de notre matériau de départ (CN) montre que la surface contient des cellules peu homogènes.

Les images MEB ont montré que des pores de différentes tailles et formes existent sur la surface externe du charbon actif (CACN 900), et du charbon actif fonctionnalisé (Fe-CACN). On observe que le charbon actif vierge est relativement lisse et plat. Après modification, la surface de (Fe-CACN) est devenue plutôt rugueuse, ceci indique que les ions métalliques ont été fixés avec succès sur la surface du charbon actif.

L'efficacité du charbon actif fonctionnalisé a été évaluée par l'adsorption du Cr(VI). Les expériences ont montré que le charbon actif fonctionnalisé (Fe5-CACN) présente une cinétique d'adsorption plus rapide, une affinité et une amélioration de la capacité d'adsorption

vis-à-vis du Cr(VI) par rapport au charbon actif utilisé sans modification (CACN 900). En effet, environ 99,63 % de Cr(VI) ont été éliminés en 60 min par (Fe5-CACN), alors que seulement 19,46% de Cr(VI) ont été éliminés par (CACN 900). Le temps d'équilibre d'adsorption du Cr(VI) est atteint après 840 min avec (CACN 900), alors qu'il est atteint au bout de 60 min seulement avec (Fe5-CACN), ceci confirme l'effet positif du dépôt du fer sur l'accélération de la cinétique de la réaction d'adsorption.

Lors du processus d'adsorption du chrome hexavalent sur les matériaux préparés, l'optimisation des conditions opératoires a montré que la température et le pH du milieu sont deux facteurs décisifs pour le processus d'adsorption du Cr(VI), étant donné que le maximum d'adsorption est atteint à pH 2 et à une température de 45 °C. La masse optimale de (Fe5-CACN) utilisée pour l'élimination des ions chrome est de 6 g/l. La capacité d'adsorption maximale (30 mg/g), de (Fe5-CACN), a été obtenue pour une concentration initiale en Cr(VI) égale à 400 mg/l.

Les essais d'adsorption du Cr(VI) sont en bon accord avec le modèle de Langmuir. D'autre part, la cinétique d'adsorption suit convenablement le modèle du pseudo-second ordre.

En conclusion, le charbon actif fonctionnalisé, présente une meilleure capacité d'adsorption et une cinétique d'élimination nettement plus rapide vis-à-vis du polluant étudié comparé au charbon actif non fonctionnalisé.

