

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur

Département de chimie industrielle



MEMOIRE DE MASTER II

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

MASTER II EN CHIMIE INDUSTRIELLE

Option : TECHNOLOGIE DES MATÉRIAUX

Thème

***Effet de la modification de la surface du charbon actif
sur l'adsorption du Zinc et du Cadmium***

Réalisé par :

Bouguerra Sofiane

Encadré par :

M^{me} : N. Bouchenafa

Les Membres du Jury :

M^r M. Lezhari

M.A.A

Président

M^{me} F. Zermane

M.A.A

Examinatrice

M^{me} Z. Chennouf

M.A.A

Examinatrice

DEDICASES

A mon père.

A ma chère mère.

A ma sœur et sa charmante fille Maria.

A mes frères : Billel, Isleme, Abdallah, Nabil.

Ainsi toute la famille LAROUCSI et BENDADA.

A tous mes amis spécialement :

Ismail, Walid, Yacine, Hamada, Toufik, Hamza.

Et toute la promotion 2010-2011 chimie industrielle.

Sofiane.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier ma promotrice Madame N. BOUCHENAF, Maitre de conférences à l'université de Blida. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude ainsi que ma reconnaissance pour son aide précieuse, ces conseils éclairés, son soutien moral et aussi pour sa gentillesse.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury ci-dessous qui ont bien voulu d'accepter de juger ce travail :

- *Mr M. Lezhari; Maitre-assistant A*
- *M^{me} F. Zermane; Maitre-assistant A*
- *M^{me} Z. Chennouf; Maitre-assistant A*

A tous les techniciens et les administrateurs de l'institut de chimie industrielle.

ملخص

الكربون المنشط تحدث له تغيرات ملحوظة تحت تأثير الحمض أو الأساس.

تستخدم تقنيات مختلفة مثل معايرة بوهم، التحليل الكتلّي و التحليل بواسطة FTIR.

ويتم اختبار الكربون المنشط المعدل وغير المعدل في امتصاص الزنك والكاديوم. ويجري دراسة المعلمات الامتزاز (درجة الحموضة، التركيز الأولي، ووقت التحريض)، وأظهرت النتائج أن تقارب من عناصر الكربون المنشط هذه وجها لوجه وفقا للترتيب التالي: $CA\ KOH > CA\ L > CA\ HNO_3$.

وخصوصا في امتزاز الكاديوم وللإبقاء على القاعدة الحمضية الزنك له تأثير لا يذكر.

Résumé

Le charbon actif subit des changements notables sous l'influence de traitement acide ou basique.

Différentes techniques sont exploitées telles que : le dosage de Boehm, le titrage de masse, l'analyse par FTIR.

Le charbon actif modifié et non modifié sont testés dans l'adsorption du Zinc et du Cadmium. L'étude des différents paramètres d'adsorption (pH concentration initiale, temps d'agitation) est entrepris et les résultats montrent que l'affinité du charbon actif vis-à-vis de ces éléments est dans l'ordre suivant : $CA\ KOH > CA\ L > CA\ HNO_3$, en particulier dans l'adsorption du Cadmium. Quant à la rétention du Zinc le traitement acido-basique a un effet négligeable.

Abstract

Activated carbon is undergoing significant changes under the influence of acid or basic.

Different techniques are used such as the dosage of Boehm titration mass analysis by FTIR.

Activated carbons modified and unmodified are tested in the adsorption of zinc and cadmium. The study of the adsorption parameters (pH initial concentration, agitation time) is undertaken and the results show that the affinity of activated carbon vis-à-vis these elements are in the following order: $CA\ KOH > CA\ L > CA\ HNO_3$, especially in the adsorption of Cd as for the retention of Zn treatment acid-base has a negligible effect.

Introduction générale

Etant donné que la croissance démographique et d'industrialisation ne cessent d'augmenter, la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les rivières et les lacs donnent naissance à de nouveaux problèmes d'environnement. Les virus, les métaux lourds (Zn, Cd, Pb, Cr, Cu,.....) et les micropolluants engendrent autant de cas que le spécialiste doit résoudre. Pour cela, la tâche actuelle du spécialiste du traitement des eaux ne consiste plus à appliquer les principes connus mais de rechercher de nouveaux matériaux et de nouvelles techniques de traitement appliquées de façon économique.

Ainsi et dans ce travail, notre objectif est de tester les performances d'un matériau peu coûteux à savoir le charbon actif commercial en poudre (la marque Riedl de Haën) dans la dépollution de l'eau contaminée par du Zinc et du Cadmium. L'effet de la modification de sa surface sur sa capacité à retenir le métal est entrepris.

Notre travail se compose de deux parties :

La première est consacrée à l'étude bibliographique traitant du le charbon actif, l'adsorption et les métaux lourds.

La deuxième partie concerne l'étude expérimentale qui se déroule en plusieurs étapes :

- Modification du charbon actif commercial par traitement acide et basique.
- Caractérisation des charbons actifs modifiés et non modifiés par différentes techniques (titrage de Boehm, titrage de masse (PZC), spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR).
- Test des performances d'adsorption des charbons actifs modifiés et non modifiés vis-à-vis du Cadmium et du Zinc.

Chaque étape est alors présentée sous forme des résultats et discussions.

Enfin, on termine par une conclusion générale basée sur les résultats obtenus.

Listes des figures

Chapitre I

Figure. I.1 :le charbon actif en poudre.	3
Figure.I.2 :Illustration d'une feuille de graphène.	4
Figure.I.3 :Représentation de la microstructure d'un charbon actif.	4

Chapitre II

Figure.II.1 : schéma de principe de l'adsorption sur charbon actif	13
Figure.II.3 :Classification des isothermes d'après Giles	19

Chapitre III

Figure 1.2 :Aspect du Zinc	25
Figure III.3 :Aspect du Cadmium	28

Chapitre IV

Figure.IV.1 : Photo du pH mètre de mesure	34
--	----

Chapitre V

Figure V.1 : Effet du traitement acido-basique sur le nombre de sites acides total de la surface de différents charbons actifs.	40
Figure V.2 : Détermination du PZC des différents charbons actifs par titrage de masse.	41
Figure V.3 : Spectres FTIR des différents charbons actifs (a: CA KOH, b : CA L, c : CA HNO ₃)	42 43
FigureV.4 :Courbe d'étalonnage du Cadmium.	46
Figure V.5 :Courbe d'étalonnage du Zinc.	46
Figure V.6 :Effet du pH de la solution sur la capacité de rétention du cadmium Conditions : C ₀ = 20 mg/l, t = 4 h, 25°C, m _{CA} = 0.05g.	48

Figure V.7 : Effet du pH de la solution sur la capacité de rétention du Zinc	
Conditions : $C_0= 20 \text{ mg/l}$, $t = 4 \text{ h}$, 25°C , $m_{CA}= 0.05\text{g}$.	48
Figure V.8 : Effet de concentration initiale sur la capacité de rétention du Cadmium	
Conditions : $\text{pH} = 6$, 25°C , $t = 4 \text{ h}$, $m_{CA}= 0.05\text{g}$.	50
Figure V.9 : Effet de concentration initiale sur la capacité de rétention du Zinc	50
Conditions : $\text{pH} = 6$, 25°C , $t = 4 \text{ h}$, $m_{CA}= 0.05\text{g}$.	
Figure V.10 : l'effet du temps d'agitation sur la rétention du Cadmium	51
Figure V.11 : l'effet du temps d'agitation sur la rétention du Zinc	52
Figure V.12 : Isotherme d'adsorption du Cadmium.	53
Figure V.13 : Isotherme d'adsorption du Zinc.	54
FiguresV.14 : (a, b, c) : Linéarisation par le modèle de Langmuir d'adsorption du Cadmium	
(a);CA KOH, (b); CA L, (c); CA HNO ₃	55
FiguresV.15 : (a, b, c) : Linéarisation par le modèle de Langmuir de l'adsorption du Zinc	
(a);CA KOH, (b); CA L, (c); CA HNO ₃	56
Figures V.16 : (a, b, c) : Linéarisation par le modèle de Freundlich de l'adsorption du Cadmium sur les charbons actifs (a) CA KOH ; (b) CA L ;(c) ; CA HNO ₃ .	59
Figures V.17 : (a, b, c) : Linéarisation par le modèle de Freundlich de l'adsorption du Zinc sur les charbons actifs (a) CA KOH ; (b) CA L ;(c) ; CA HNO ₃ .	60

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.1 : Différents adsorbants et leurs usages	15
---	----

Chapitre III

Tableau III.1 :traitement approprié à chaque métal	24
---	----

Tableau III.2 : Les propriétés chimiques du Zinc	25
---	----

Tableau III.3 :Les propriétés chimiques du Cadmium	28
---	----

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Attribution des différentes bandes d'adsorption infrarouge, relevées sur les charbons actifs.35	
---	--

Chapitre V

Tableau V.1 : valeurs du point de charge nulle des différents charbons actifs.	41
---	----

Tableau V.2 : les bandes d'absorption des différents charbons	44
--	----

Tableau V.3 : les constantes de Langmuir et les coefficients de corrélations des différents charbons actifs pour le Cadmium et le Zinc.	57
--	----

Tableau V.4 : les constantes de Freundlich des différents charbons actifs pour le Cadmium et le Zinc.61	
--	--

Introduction :

Le charbon actif est une substance très poreuse carbonée, avec une large gamme d'applications dans le secteur du gaz, de vapeur, de liquide et du traitement.

L'utilisation de charbon actif remonte à 1500 avant Jésus-Christ, où son utilisation a été découverte dans un papyrus égyptien à des fins médicales [1]. En 1773, Scheele constata l'adsorption des gaz et, en 1785, Lowitz observa celle des solutions. Il faut toutefois, mentionner qu'un écrit sanscrit, le « Oustruta shanghita », déclarait il y plus de 4000 ans : « il est bon de garder l'eau dans des récipients en cuivre en l'exposant à la lumière du soleil et il est bon de la filtrer à travers du charbon de bois ».

Les propriétés purificatrices du charbon sont connues depuis des milliers d'années, mais leurs premières applications commerciales sont nées dans l'industrie de la canne à sucre. A la fin du dix-huitième siècle, on avait remarqué, en effet, dans une manufacture de teinture de cuir, que le noir animal (charbon obtenu par calcination d'os) avait une propriété décolorante marquée.

L'usage de charbon dans l'industrie du sucre se généralisa et l'industrie du charbon pour ôter le chlore de l'eau date depuis 1910, lorsque le premier filtre municipal fut installé à Reading, en Angleterre. Le charbon utilisé était le lignite, on rapporte que la station prospérait encore vingt ans plus tard. Les filtres y fonctionnaient toujours avec les matériaux originaux et aucune réactivation n'avait été nécessaire jusqu'alors. Pour ce qui concernait la déchloration. On concluait, que cette époque, que ces filtres étaient plus des catalyseurs de réactions que des supports à l'adsorption.

Le charbon actif, en tant que matériau carboné distinct des charbons tels le lignite et la houille, fut utilisé pour la première fois pour la déchloration en Allemagne, dans les années 1920 et 1930. De grandes unités furent installées à Dresde et à Aussig. A Hamm, en Allemagne, le charbon actif était alors utilisé pour éliminer le goût d'origine phénolique de l'eau de la Ruhr. Aux Etats-Unis, le charbon actif fut utilisé des 1928 pour la déchloration de de l'eau à Chicago [1].

Les charbons granulaires et durs, hautement actifs, sont issus de la houille. Leur réactivation sur site a fortement abaissé le coût de l'adsorption entant que processus unitaire. Depuis 1960, de nouvelles installations municipales érigées en Allemagne, aux

pays bas, au Danemark, au Royaume-Uni et aux Etats-Unis, ont fait la démonstration que le charbon actif granulaire est pratique, économique et essentiel pour la purification de l'eau [2].

Grâce à cette évolution technologique, les utilisateurs s'inscrivent dans une démarche qui favorise le recyclage et la réduction des déchets en réduisant ainsi l'utilisation des ressources mondiale [3].

I.2. Définition de charbon actif

Les charbons actifs sont des adsorbants, sont constitués d'un matériau carboné essentiellement amorphe doté d'une porosité intrinsèque très développée [1]. Ils peuvent être obtenus à partir d'un très grand nombre de matériaux contenant de carbone comme : le bois, l'écorce, la pâte de bois, les coques de noix, les noyaux d'olives, la houille, la tourbe, le lignite et les résidus pétroliers [4].

Ils sont dits actifs après avoir subi diverses opérations telles que la pyrolyse ou l'oxydation ménagée. Ces opérations permettent de les rendre poreux et ainsi d'augmenter leur surface spécifique [5].

Les charbons actifs sont composés de micro- cristallites élémentaires de graphite qui sont assemblés avec une orientation aléatoire. Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles des pores distribuées autour ou supérieures à 3 nm tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles des pores inférieures [3].



Figure. I.1 le charbon actif en poudre

I.3. Structure chimique du charbon actif

I.3.1. Microstructures du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuilles de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (figure.2). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface des charbons actifs (figure.3).

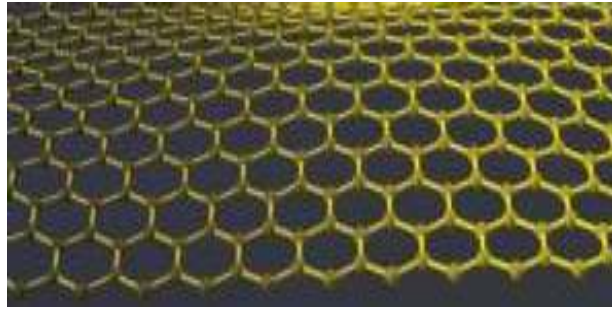


Figure.I.2 Illustration d'une feuille de graphène

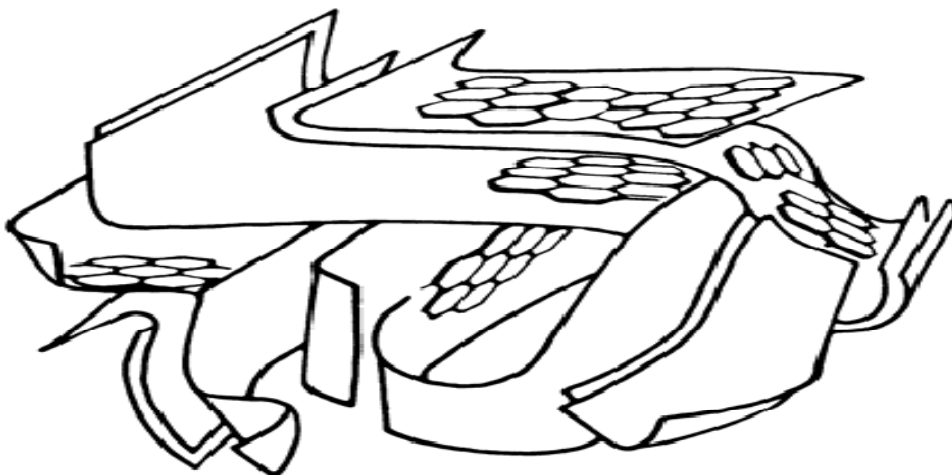


Figure.I.3 Représentation de la microstructure d'un charbon actif [6].

I.3.2. Les fonctions de surfaces

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupements cycliques ou fonctions de surface générées au cours de l'activation en présence d'air ou d'agent oxydant. Ces fonctions sont principalement des groupements oxygénés, mais l'activation peut aussi former des groupements azotés, soufrés ou halogénés. Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution. Le rôle joué pour l'hétérogénéité et la diversité de la chimie de surface des charbons actifs devient encore plus complexe lorsqu'est pris en compte le pH de la solution aqueuse du polluant [7].

Notons que la quantité d'oxygène dissous disponible en solution complexifie encore plus la nature des interactions mise en jeu au cours de l'adsorption [8].

I.3.2.1. Caractère acide d'un charbon actif

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxylique (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), carbonyles (Ar-C=O). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles [6-9]. Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [10-16].

I.3.2.2. Caractère basique d'un charbon actif

Pour certains charbons, la surface se charge positivement en milieu acide pour les raisons encore incertaines. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène). Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis en acceptant des protons [17]. D'après d'autres, il semblerait que le caractère basique de certains charbons serait dû à la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde O_2^{2-} . Les peroxydes en surface constituent ainsi des sites actifs basiques [18].

I.4. Préparation du charbon actif

I.4.1. Choix du matériau d'origine

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe... la valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un essor important. Nous pouvons aussi citer comme autres exemples l'utilisation de la fabrication du café [19] ou de la pyrolyse de boues activées [20].

L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [21].

I.4.2. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures inférieures à 800 °C (en présence de sels métalliques) et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹). La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation.

I.4.3. Activation

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

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz oxydant tel que la vapeur d'eau, le CO₂, l'air- ou des mélanges de ces gaz.

L'activation chimique est un autre procédé d'obtention des charbons actifs. La matière première est généralement le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ dans une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau est ensuite, pyrolysé entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la répartition poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly-dispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, des conditions de réaction et de la température pendant cette étape [22].

I.5. Propriété de charbon actif

I.5.1. Le volume poreux et la taille des pores

Selon la classification IUPAC les tailles des pores sont répartit en 3 groupes

- Les micropores : de diamètre inférieur à 2 nm.
- Les mésopores : de diamètre compris entre 2 et 50 nm.
- Les macropores : de diamètre supérieur à 50 nm.

I.5.2. La surface spécifique

La surface spécifique est la surface des pores, la surface développée est énorme de 500 à 1500 m²/g, et peut atteindre 3000 m²/g pour les charbons actifs d'origine synthétique.

Notons que ce sont essentiellement les micros et les mésopores qui créent de la surface.

La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche des molécules et connaissant le diamètre d'une molécule et donc sa surface on déduit la surface d'adsorption [23].

I.5.3. La taille des grains

La taille des grains conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide).

Pour les applications en phase gazeuse, le charbon actif est disponible sous forme de grains de 2 à 3 nm de diamètre et de filets ou extrudé. La masse volumique du grain de charbon actif est de 0,6 à 1 g/cm⁻³.

I.5.4. La dureté

Est un paramètre important qui conditionne sa résistance au tassement, à l'attrition et aux vibrations. Elle permet d'évaluer la formation de fine poussières nuisibles au fonctionnement des installations (par exemple, dépôt dans les tuyaux et vannes) [24].

I.6. Domaine d'utilisation du charbon actif

I.6.1 Filtration :

Dans ce domaine, ils peuvent être utilisés dans différents secteurs tels que :

- Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20% du marché mondial.
- Masques à gaz.
- Filtres à cigarettes.

I.6.2. Chimie

- Déchloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (bière, boissons gazeuses, etc...). le chlore des oxydants chlorés (chlore : Cl₂ ; acide hypochloreux : HClO ; hypochlorite : ClO⁻) est réduit en chlorures (Cl⁻) par une action catalytique.
- Traitement des effluents liquides.
- Détachage des vins blancs, comme le champagne produit à partir de pinot noir (raisin noir à jus blanc).
- Décoloration du sucre.
- Décaféinassions du café : avec de l'eau.
- Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).

I.6.3 Industrie

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

I.6.4. Médecine

- Empoisonnement par adsorption de substances toxiques
- Intoxication alimentaire (tels que ceux dus à la salmonelle, au staphylocoque, à la listeria...).
- Diarrhées, le charbon actif étant un constipant ou antidiarrhéique.
- Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences.
- Ainsi que, avec un succès relatif, dans les cas de gastro-entérites, de de gastralgies, dans les états d'infection de l'intestin accompagnés de constipation et de fermentation intestinale.
- Antidote en cas d'intoxication par médicaments, stupéfiants, alcaloïdes, produits chimiques agricoles (organophosphorés...), métaux lourds, détergents, solvants organiques. On le préconise tout particulièrement dans les intoxications par antidépresseurs tricycliques, chloroquine, parquât, Barbituriques, Colchicine, Méprobamate, Théophylline, Carbamazépine, Paracétamol, etc... Ces substances sont alors adsorbées par le charbon actif, qui est évacué ensuite par les voies naturelles, entraînant avec lui la toxine.
- Certains vont même l'utiliser, en tant que cataplasme (mêlé avec de l'eau) pour tenter de contrer, juste après la morsure, les effets d'un venin de serpents, de piqûres d'hyménoptères (abeilles...).

I.6.5. Agroalimentaire

- Alimentation animale (très utilisé au Canada) [25].

I.7. Modification du charbon actif

Pour améliorer la fonctionnalité du charbon actif et augmenter sa surface d'échange, le charbon actif peut subir diverses opérations telles que :

I.7. L'oxydation

Ce traitement peut se faire de deux manières différentes :

- En phase gazeuse ; en présence d'air ou de O₃ à des températures modérées [26].
- En phase liquide ; à l'acide nitrique ou avec l'eau oxygénée.

Les charbons actifs ont une tendance de prendre l'oxygène dans une certaine mesure et dans toutes les conditions, quand il est en contact avec un agent oxydant. La réaction des charbons avec l'oxygène peut procéder de plusieurs manières selon la température à laquelle la réaction est effectuée :

1. $C + O \longrightarrow C(O)$ formation de composés oxygénés de surface.
2. $C + O \longrightarrow CO + CO_2$ Gasification.
3. $C(O) \longrightarrow CO + CO_2$ Décomposition du composé extérieur.

Aux températures au-dessous de 400°C, l'adsorption chimique de l'oxygène et la formation des composés de surface de charbon-oxygène dominent, tandis qu'à température supérieure à 400°C, la décomposition des composés de surface et la gazéification du charbon sont les réactions dominantes.

En cas de traitements oxydants dans les solutions, la réaction principale est la formation des composés extérieurs, bien que de la gazéification puisse également se produire selon la force du traitement oxydant et la sévérité des conditions expérimentales [27].

En effet, ces fonctions oxydées de surface constituent le plus souvent des sites hydrophiles sur une surface hydrophobe provoquant notamment une meilleure dispersion dans l'eau [28]. Ces propriétés sont en fonction de certains paramètres tel que, la température d'oxydation, la durée d'oxydation, la concentration de l'agent oxydant et aussi la nature de la matière première.

I.7.2. L'halogénéation

Le traitement des charbons actifs avec des halogènes, a été étudié par plusieurs chercheurs [29, 30, 31], en vue de modifier leurs caractères d'adsorption de surface.

L'halogénéation dépend de la nature de surface de charbon, la nature de l'halogénéation et les conditions expérimentales.

I.7.3. Le greffage des chaînes alkyles courtes

Les deux premiers traitements tendant à l'accroissement de réactivité de surface, et la fixation des chaînes alkyles est supposée désactiver la surface carbonée par des sites de blocage [32, 33].

I.8. Régénération du charbon actif

Une fois saturés, les charbons actifs doivent être régénérés pour qu'ils soient recyclés. La régénération consiste à une désorption plus au moins complète des composés retenus de sorte que le charbon retrouve sa capacité de rétention initiale. Cependant, en pratique le charbon régénéré ne retrouve qu'une partie de sa capacité d'adsorption maximale [34]. Il existe quatre méthodes de régénération.

I.8.1. Régénération chimique

Procédé utilisant un solvant à une température de 100°C et avec un pH important. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbons (environ 1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération.

I.8.2. Régénération thermique

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. Dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800°C au sein d'une atmosphère contrôlée. C'est la méthode la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant elle a

quelques désavantages : très coûteuse avec l'achat de plusieurs fours, il y a une perte de charbon de l'ordre de 7- 10 %. L'utilisation de fours électrique réduit ces pertes.

I.8.3. Régénération à la vapeur

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbon et désinfecter le charbon [35].

I.8.4. Régénération biologique

La régénération biologique est utilisée pour la durée de vie d'un filtre à charbon avant sa régénération thermique. Elle n'est utilisable que pour des matériaux saturés par des molécules biodégradables, et demande le plus souvent un ensemencement des colonnes et leurs alimentations des solutions nutritives [36].

II.1. Introduction

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces asymétriques qui se traduisent par un champ de force attractive. Ce champ à une portée limitée, à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions, l'atome (quelques Å). Toutefois, il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situé au voisinage immédiat de l'interface.

Ces sont des forces qui provoquent la fixation des molécules en couche monomoléculaire ou en couches poly moléculaires. Ces couches peuvent se déplacer (couches mobiles) ou être stationnaires (couches localisées) [37]. L'adsorption est donc au phénomène de surface, à distinguer de l'absorption : « phénomène de profondeur ».

II.2. Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelées adsorbats viennent se fixer sur la surface d'un solide appelé adsorbant.

Le phénomène d'adsorption peut se faire selon quatre étapes :

- Etape 1 : transfert de la particule vers l'adsorbant ; très rapide.
- Etape 2 : déplacement de l'eau liée jusqu' au contact de l'adsorbant : rapide.
- Etape 3 : diffusion à l'intérieur de l'adsorbant sous l'effet du gradient des concentrations : lente.
- Etape 4 : adsorption dans un micropore :très rapide.

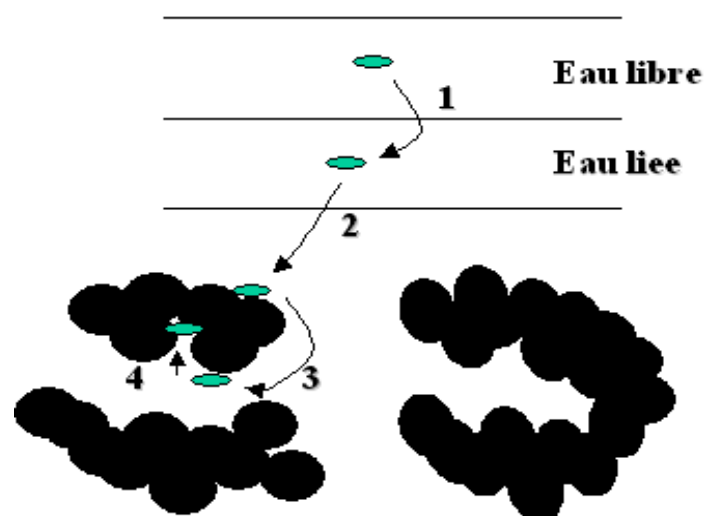


Figure.II.1. schéma de principe de l'adsorption sur charbon actif

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température ou de la baisse de pression ; se nomme la désorption [38].

II.3. Type d'adsorption

Il existe deux types d'adsorptions : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption [39].

II.3.1. L'adsorption physique (ou physisorption)

Il peut exister des énergies d'attraction basées sur un système de forces électrostatiques de VANDER WAALS, entre la surface de l'adsorbant et la molécule adsorbée.

Ce processus dégage une chaleur entre 8 et 21 KJ/mol. Cette énergie est de l'ordre de celle des processus ou domine la diffusion.

II.3.2. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

C'est un lien chimique qui s'établit entre la substance adsorbée et l'adsorbant. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ/mol. Étant donné que la chimisorption nécessite une énergie d'activation la chaleur favorise la vitesse du processus.

L'adsorption est quantitativement favorisée par une température faible, car l'adsorption physique et chimique est toutes deux exothermique [2].

II.4. Les différents types d'adsorbants

Il existe de très nombreux types d'adsorbants, ils sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés, de poudre ou de solides filés. Ils sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique plus au moins grande, celle-ci détermine la capacité d'adsorption qui n'est autre que la quantité de substance fixée par unité de solide.

Il existe plusieurs types d'adsorbants : les adsorbants d'origine végétale, d'origine animale, les adsorbants synthétiques et les adsorbants naturels. Voir tableau (II.1)

Les adsorbants ont une action spécifique vis-à-vis de l'adsorbat, par exemple, le gel de silice est un adsorbant énergique de l'eau. C'est pour cette raison qu'on choisit souvent le

charbon actif qui de plus, à une grande capacité d'adsorption très favorable pour la majorité des produits organiques [40].

Tableau II.1 : Différents adsorbants et leurs usages [41]

Adsorbants	Usages principaux
Terre décolorantes naturelles Terre décolorantes activées	Décoloration des huiles minérales, végétales.
Manganèse activée	Régénération des solvants.
Noir animal	Raffinage du sucre.
Gel de silice	Déshydratation et purification de l'air ; fractionnement d'hydrocarbures.
Alumine et bauxite activée	Déshydratation des gaz, support dans la catalyse.
Echangeurs d'ions	Traitement des eaux.
Charbons médicinaux	Élimination des bactéries et des toxiques
Charbons décolorants	Décolorations et raffinage des sucres, purification des eaux
Charbons adsorbants	Récupération des solvants, purification des gaz industriels

II.5. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non...

II.5.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption.

La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant Q_e (exprimée en mg/l) est calculée à l'aide du bilan de matière :

$$Q_e = (C_0 - C_e) * V / m_{ads} \quad (\text{mg/g adsorbant}) \quad (\text{II-1})$$

Ou C_0 : la concentration initiale de la solution (mg/l) ;

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

V : le volume de solution (ml) ;

m_{ads} : la masse initiale d'adsorbant (g).

II.5.2. Modèles mathématiques

II.5.2.1. Isotherme de type 1 : modèle de LANGMUIR

La théorie proposée par LANGMUIR (1918) repose sur vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz ou de liquide sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place [42]. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- ✓ Le nombre de sites d'adsorption est déterminé constant ;
- ✓ L'adsorption est localisée, il n'y a pas de migration sur la surface ;
- ✓ La surface est homogène, c'est-à-dire que d'un point de vue énergiques tous les sites sont équivalents ;
- ✓ Il n'existe pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbée.

L'isotherme repose sur l'équation empirique suivante

$$Q_e = Q_m * K_1 * C_e / (1 + K_1 * C_e) \quad (\text{II-2})$$

Ou :

Q_e : concentration de la phase solide à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : concentration de la phase liquide à l'équilibre (mg/l) ;

Q_m : concentration maximale de la phase solide (mg/g) ;

K_1 : constante de LANGMUIR.

La linéarisation de l'isotherme par passage aux inverses donne :

$$1/Q_e = 1/(Q_m * K_1) * 1/C_e + 1/Q_m \quad (\text{II-3})$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/(Q_m * K_1)$, et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$ ce qui permet de déterminer les paramètres de la relation Q_m et K_1 .

II.5.2.2. Isotherme du type 2 : modèle de FREUNDLICH

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène, on utilise le modèle d'adsorption de FREUNDLICH :

$$Q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (\text{II-4})$$

Avec :

Q_e : concentration de la phase solide à l'équilibre (mg/g)

C_e : concentration de la phase liquide à l'équilibre (mg/l)

K_f : constant de FREUNDLICH

$1/n$: exposant de FREUNDLICH

La linéarisation de la relation de FREUNDLICH conduit à l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + (1/n) * \ln C_e \quad (\text{II-5})$$

Généralement $1/n$ varie entre 0 et 1, l'adsorption est d'autant plus forte que $1/n$ est petit [44].

II.5.3. Classification des isothermes d'adsorption

II.5.3.1. Classification de H.GILES et ses collaborateurs

Une classification des isothermes dans le cas d'adsorption en phase liquide a été élaborée par GILES et ses collaborateurs [45] en 1960. Ils ont classé ces isothermes en quatre types pour les différents solutés à solubilité limitée.

Les différents types d'isothermes d'adsorption sont représentés sur la figure (II.7). Les quatre d'isothermes peuvent s'interpréter comme suit :

Type S

Il est obtenu lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption est appréciable, et devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. Ceci est dû à un effet de synergie coopératif, ou les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale.

Type L (dite de Langmuir)

Il est le plus fréquent et l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

Type H

Il s'obtient lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On le rencontre également dans certains cas d'échange d'ions et dans l'adsorption des molécules lorsque le soluté s'agglomère en micelles uniques.

Type C

Il est caractérisé par un pontage constant du soluté entre le solide et la solution. On le rencontre dans le cas de l'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines, séparées par des régions amorphes poreuses [46].

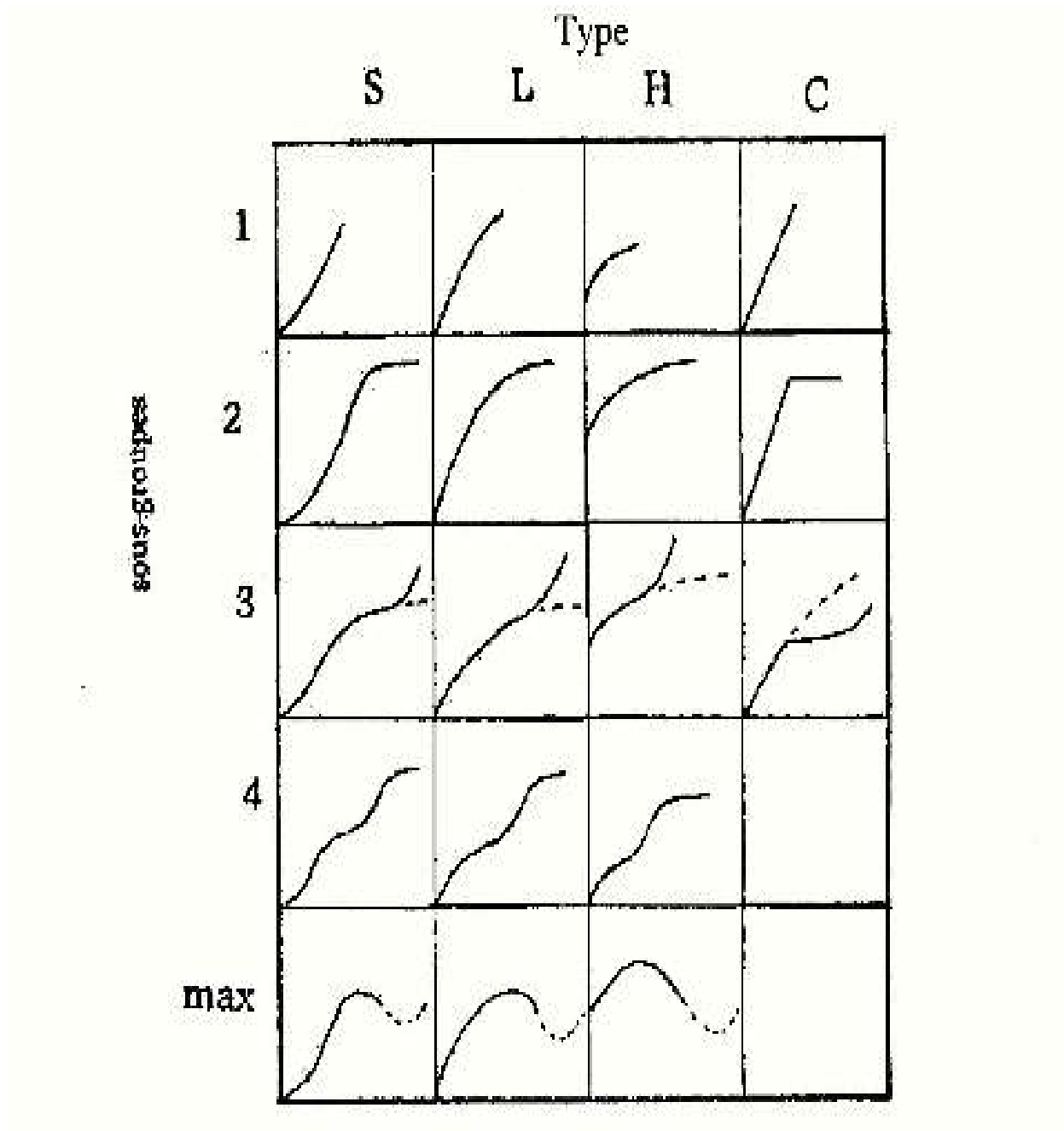


Figure.II.3. Classification des isothermes d'après Giles [45].

II.6. Cinétique d'adsorption

Au niveau des particules de l'adsorbant, le mécanisme d'adsorption du soluté, peut être décomposé en plusieurs étapes [47] :

1. Diffusion externe qui correspond au transfert du soluté, du sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Diffusion interne qui a lieu dans la phase liquide remplissant les pores.
3. Réaction de surface qui correspond à l'adsorption du soluté sur la surface du solide.
4. Migration en surface qui traduit une diffusion dans la phase adsorbée chacune de ces étapes peut, dans des conditions, contrôler le processus global d'adsorption.

II.7. Applications et utilisations de l'adsorption

L'adsorption est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air.

En ce qui concerne l'eau, pour l'épuration des eaux résiduaires, on utilise en générale du charbon actif en grain, en raison des possibilités de régénération.

L'adsorption sur charbon actif est destinée à traiter des matières organiques réfractaires, ne se trouvant pas en quantité trop importante, car cela saturerait trop rapidement les surfaces adsorbants et nécessiterait une régénération coûteuse et fréquente.

L'adsorption sur charbon actif intervient au niveau tertiaire dans les chaînes de traitement des eaux (pour l'affinage). Ils sont aussi utilisés pour extraire des métaux lourds d'eaux résiduaires industrielles.

Quant à l'air, l'adsorption est également utilisée pour dépolluer l'air et de nombreux gaz industriellement important. Le gaz doit parfois être prétraité par filtration, afin d'enlever les grosses particules, risquant d'obstruer le lit adsorbant. Les applications principales sont l'élimination des odeurs désagréables (provenant de la fabrication des produits alimentaires, de fabrication cuir, et textiles et des installations de gaz naturel), et des solvants volatils.

On peut aussi citer l'utilisation de l'adsorption sur charbon actif pour dépolluer l'air de vapeurs d'essences, ce qui à un niveau de l'habitable [24].

II.8. Facteurs influençant l'adsorption

- **Surface spécifique du matériau :** l'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique du matériau et le rapport surface/masse dépend de la porosité.
- **La porosité :** c'est le rapport du volume poreux total au volume externe. Le volume poreux total exprimé en cm^3/g , est déterminé par la méthode du porosimètre à mercure [40].
- **Le pH :** le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats acquis au pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [24].
- **La température :** l'adsorption est exothermique d'où les résultats sont meilleurs à des températures relativement basses [48].
- **Solubilité :** lors de la diminution de la solubilité d'un corps dans un liquide, l'adsorption par le solide s'en trouve accrue [27].
- **Polarité :** un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant polaire.

III.1. Les métaux lourds

III.1.1. Généralités

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm³ [49]. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

III.1.2 Source d'émission

Les principales industries polluantes sont la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement de surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries, le verre, la photographie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie, par ailleurs, la circulation routière génère des pollutions aux plombs et zinc [50].

L'élimination de ces pollutions passe par plusieurs types de processus dont les procédés physico-chimiques, la concentration-évaporation. Mais la diversité des polluants complexifie les méthodes de traitement. En règle générale, on retiendra que pour éliminer les métaux, il est nécessaire de les rendre solubles.

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

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

III.1.3 Les rejets des métaux lourds dans l'eau

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) ont rejeté leurs effluents dans ceux-ci. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de station d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et

chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme [51].

III.1.4 La toxicité par les métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité.

- Dans les sols acides et pauvres en humus, les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé.

- Les sols basiques riches en humus piègent les métaux lourds, il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être libérés quand l'environnement est modifié (acidification du sol sous l'effet des changements de température, d'humidité, etc.).

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La toxicité du mercure est par exemple connue depuis l'Antiquité. La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérogènes. Pour chaque métal le type de traitement approprié est donné dans le tableau ci-dessous [52] :

Tableau III.1 traitement approprié à chaque métal [53]

	Mg	Ag	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Co	Va
Préchloration	Améliore l'élimination de tous les métaux									
Coagulation	*	***	***	***	**	**	-		-	*
Filtre à sable	***	***	***	***	***		-	***	-	
Echangeur d'ions	**	**	***	**	**		***	***	**	**
Charbon actif	***	***	**	**	**	**	**	**	**	**

(-) : Pas d'effet

(*) : Peu d'effet

(**) : Suffisant pour répondre aux normes en vigueur

(***) : Excellent

III.1.4.a Le zinc

a .1 Introduction

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

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

chimiques 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture) 11%. Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc appelé blende ou sphalérite (ZnS). C'est le sulfure le plus fréquent sur la surface de la terre. Il peut contenir des impuretés métalliques.

a .2 Les propriétés chimiques

Tableau III.2 :Les propriétés chimiques du Zinc sont données dans le tableau ci-dessous [54].

Numéro atomique	30
Masse atomique	65,37 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1.6
Masse volumique	7,11 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	420°C
Température d'ébullition	907°C
Rayon atomique (Van Der Waals)	0.138nm
Rayon ionique	0,074 nm (+2)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Energie de première ionisation	904,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1723 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,763 V
Découverte	Connu dès l'antiquité



Figure 1.2 Aspect du Zinc

a .3 Effet sur la santé

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

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

Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires [57]. Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours.

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

a .4 Impact sur l'environnement

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol à des faibles concentrations. Mais ces concentrations peuvent augmenter à cause du rejet de zinc par les activités humaines.

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

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

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

D'importantes quantités de zinc peuvent être trouvées dans les différents sols. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du zinc, les animaux absorbent des concentrations nocives pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines [58].

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

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

III.1.4.b Le cadmium

b.1 Introduction

Le cadmium est un métal blanc argenté, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air. Il a des propriétés physiques proches de celle du zinc. Il fond à 320,9 °C et bout à 767 °C. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques. Sa masse spécifique (densité) est de 8650 kg/m³. Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux. Les principaux composés du cadmium utilisés dans l'industrie sont l'oxyde (CdO), le sulfure (CdS), le chlorure (CdCl₂), le bromure (CdBr₂) et le sulfate (CdSO₄). La production du cadmium s'est considérablement amplifiée depuis la seconde guerre mondiale. Dans le monde occidental elle s'élevait à 15000 tonnes en 1990 [54].

b.2 Les propriétés chimiques :

le Cadmium est plus noble que le zinc. Il s'oxyde très peu à température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre CdO, insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. Il réagit avec les acides et les bases. Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds. La masse molaire atomique du Cadmium (Cd) est de 112,4 g/mol [54].

Tableau III.3 : Les propriétés chimiques du Cadmium [54]

Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,7
Masse volumique	8,7 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	321°C
Température d'ébullition	767°C
Rayon atomique (Van Der Waals)	0.154nm
Rayon ionique	0,097 nm (+2)
Isotopes	/
Configuration électronique	[Kr] 4d10 5s2
Energie de première ionisation	866 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1622 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0,402 V
Découverte	1817. Son nom vient de la mine de zinc de Kadmos près de Thèbes [54].

**Figure III.3 Aspect du Cadmium**

b.3 Effet sur la santé

On peut trouver principalement le cadmium dans la croûte terrestre. Il est toujours présent en combinaison avec du zinc. Il est présent aussi dans l'industrie comme sous-produit inévitable de l'extraction du zinc, du plomb et du cuivre. On le trouve dans les pesticides et les engrais, il peut donc pénétrer dans l'environnement par le sol.

L'absorption de cadmium se fait essentiellement par la nourriture. Les aliments qui sont riches en cadmium peuvent augmenter de façon importante les concentrations en cadmium du corps humains. On peut citer quelques exemples d'aliments riches en cadmium: le foie, les champignons, les moules, les mollusques, les crustacées, la poudre de cacao et les algues séchées.

On est exposé à un niveau significativement plus élevé de cadmium lorsque des gens fument. Les fumées de tabac transportent le cadmium dans les poumons. Le sang le transporte à travers tout le reste du corps où il peut augmenter les effets du cadmium déjà présent du fait d'une alimentation riche en cadmium [58].

D'autres expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons. Cela peut même entraîner la mort.

Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang. Là, il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins. Le cadmium s'accumule dans les reins, où il endommage les mécanismes de filtration. Cela entraîne l'excrétion de protéines essentielles et de sucre hors de l'organisme et d'autres dommages aux reins. Il faut beaucoup de temps pour que le cadmium qui s'est accumulé dans les reins soit excrété du corps.

Les autres problèmes que le cadmium peut provoquer sont:

- Diarrhée, douleurs d'estomac et vomissements importants
- Fracture des os
- Echec de reproduction et même, probablement, infertilité
- Problèmes au système nerveux central

- Problèmes au niveau du système immunitaire
- Désordre psychologique
- Probablement altération de l'ADN ou développement de cancer

b.4 Impact sur l'environnement

Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Environ 25 000 tonnes de cadmium sont libérées par an. Environ la moitié de ce cadmium est libéré dans les rivières lors de l'usure de la roche et, du cadmium est libéré dans l'air lors des feux de forêts et par les volcans. Le reste du cadmium relâché provient des activités humaines.

Les flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols. Ces flux proviennent par exemple de la production de zinc, des engrais bio-industries.

Du Cadmium peut aussi être rejeté dans l'air lors de la combustion des déchets (ménagers) et lorsqu'on brûle des combustibles fossiles. Grâce à la mise en place de règle, peu de cadmium pénètre maintenant dans l'eau lors des rejets de déchets ou d'eaux usées provenant des particuliers ou des industries.

Une autre source importante d'émission de cadmium est la production de fertilisants non naturels à base de phosphate. Une partie du cadmium se retrouve dans le sol après que le fertilisant ait été appliqué sur les terres agricoles et le reste du cadmium se retrouvent dans les eaux de surface quand les déchets provenant de la production des fertilisants sont rejetés par les entreprises de production.

Le cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues. Ces boues riches en cadmium peuvent polluer aussi bien les eaux de surface que les sols.

Le cadmium est fortement absorbé par les matières organiques dans les sols. Quand le cadmium est présent dans les sols cela peut être extrêmement dangereux, car la consommation par l'intermédiaire de la nourriture va augmenter. Les sols acidifiés amplifient la consommation de cadmium par les plantes. C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre. Le cadmium peut s'accumuler dans leur organisme. Les vaches ont des quantités importantes de cadmium dans leurs reins de ce fait.

Les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir avec de très faibles concentrations et ceci

a des conséquences pour la structure du sol. Quand les concentrations en cadmium dans le sol sont importantes, elles peuvent influencer les processus des micro-organismes du sol et menacer tout l'écosystème du sol [60].

Dans les écosystèmes aquatiques le cadmium peut être bio accumulé dans les moules, les huîtres, les crevettes, les langoustines et les poissons. La sensibilité au cadmium peut varier entre les organismes aquatiques. Les organismes des eaux salées sont connus pour être plus résistants à l'empoisonnement au cadmium que les organismes d'eau douce.

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

IV.1.Modification des charbons actifs

Le charbon actif utilisé est un charbon actif commercial végétal en poudre. La modification de charbon actif est toute opération physique et/ou chimique que subit le charbon actif. Dans cette partie nous présentons les différents traitements que subit le charbon actif à savoir : le lavage à l'eau distillée, les traitements à l'acide nitrique et à la potasse[61].

On fait suivre les deux traitements (à l'acide nitrique, à la potasse) par une séquence de lavage, afin d'éviter toute présence non désirée d'agent acide et/ou basique dans le milieu. Cette opération est généralement suivie d'un séchage pour que le charbon actif traité soit prêt à l'usage.

IV.1.1.Lavage :

Le lavage a pour but de débarrasser le du charbon actif d'une éventuelle impureté qui soit de nature organique de surface ou inorganique hydrosoluble qui pourrait réagir dans le milieu ou se désorber.

Pour un lavage dit à l'eau distillée, la succession des opérations est la suivante :

IV.1.2. Le traitement acide ou basique :

Le but principal de ce traitement est de créer des fonctions acides ou basiques à la surface du charbon actif, améliorant la polarité de surface.

Le charbon actif lavé est une fois traité par l'acide nitrique de concentration 5N et une autre fois parla potasse de concentration 5N. La séquence des opérations réalisées est quasiment identique pour l'ensemble des échantillons :

1. Mise suspension du charbon actif dans une solution aqueuse d'agent acide ou basique à température ambiante, à raison de 1g/10ml.
2. Agitation magnétique pendant 24 heures.
3. Séparation des deux phases par filtration sous vide.
4. Le charbon actif obtenu est remis en lavage par un Soxhlet jusqu'à ce que le pH du filtrat soit constant.
5. Enfin le charbon actif obtenu est séché dans l'étuve à 100°C.

IV.2. Caractérisation physicochimique des charbons actifs

IV.2.1. Analyse physicochimique par voie de titrage

IV.2.1.1. Titrage acido-basique de Boehm :

IV.2.1.1.1. Définition et concept :

Cette méthode consiste à estimer la quantité de fonctions acides présente sur la surface d'un charbon actif; en plaçant des échantillons de charbon actif en présence d'excès de solutions aqueuses basiques de forces différentes, par simple méthodes de titrage, selon Boehm [62]. La soude (NaOH) est une base forte qui neutralise tous les sites acides (carboxyliques et phénolique)[63]; le carbonate de soude (Na_2CO_3) neutralise les sites carboxyliques et phénoliques; alors que le bicarbonate de soude (NaHCO_3) ne réagit qu'avec les sites acides forts (carboxyliques). Dans notre cas on a utilisé la soude pour déterminer le nombre de sites acides total.

IV.2.1.1.2. Mise en œuvre

Une quantité de 0.7 g de charbon actif est mise dans 50 ml de la soude de 0.05 N, la suspension est agitée durant 24 h puis filtré. On prélève 5 ml du filtrat que l'on titre en retour par HCl à 0.05 N.

Le point équivalent du titrage est déterminé au moyen d'un indicateur coloré acido-basique (la phénolphtaléine).

IV.2.1.2.1. Les titrages de masse

IV.2.1.2.1. Principe

La mise en suspension d'un solide de PZC (point of zéro charge) donné dans une solution de pH initial différent de ce PZC induit une variation du pH. En effet, si le pH est inférieur au PZC, la surface du charbon actif capte des charges négatives, entraînant une diminution du pH de la solution. Des ajoutssuccessifs de solide vont entrainer autant de baisses de la valeur de ce pH, de manière à réduire l'écart le séparant du PZC. Cet écart est la force motrice de la modification de pH[64].

IV.2.1.2.2. Mise en œuvre

Une quantité de chaque échantillon de charbon actif (lavé, modifié par HNO_3 ou par KOH) a été ajoutée soigneusement et successivement à 50 ml de chlorure de sodium (NaCl) 0.1 N.

Cette addition est effectuée d'une façon progressive. A des intervalles de temps de 24 heures, les masses ajoutées sont de 0.1, les suspensions ont été mises sous agitation pendant 24 h, et les pH ont été mesurés après décantation du solide, par un pH mètre HANNA INSTRUMENT.



Figure.IV.1 : Photo du pH mètre de mesure

IV.2.2. Analyse des groupements fonctionnels de surface par infrarouge

IV.2.2.1. Définition et concept

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [65].

Les avantages de l'FTIR sont nombreux :

- ✓ Perte d'énergie réduite (pas de fentes) et possibilité d'étudier des systèmes à haut pouvoir absorbant.
- ✓ Possibilité de couvrir les domaines du proche, du moyen et lointain infrarouge avec le même spectrophotomètre.
- ✓ Temps d'acquisition court (100 spectres/seconde), obtention de spectre en quelques secondes, et possibilité d'étudier les transformations dépendant du temps.

- ✓ Augmentation du rapport signal/bruit (détecteur à barrette de photodiodes à échelle micrométrique) et amélioration de la résolution à 2cm^{-1} .
- ✓ Entant que spectrographe IR, la FTIR par ailleurs très utilisée dans le domaine de la synthèse organique, permet l'analyse de composés grâce aux propriétés vibrationnelles de leurs groupes fonctionnels. Dans notre cas, la FTIR est appelée pour identifier les groupes fonctionnels présents à la surface des charbons actifs [66].

On relève dans la littérature les attributions reportées au tableau suivant :

Tableau IV.1 : Attribution des différentes bandes d'adsorption infrarouge, relevées sur les charbons actifs [66].

$\gamma(\text{cm}^{-1})$	fonction	Type de vibration
1860-1550	C=O	élongation
1850-1760	Anhydride	
1760-1710	Lactone	
1735-1660	Cétone	
1730-1710	A. Carboxylique	
1710	Lactane	
1710-1530	Quinone	
1650	Amide	
1600	carboxylate	
1380-1385	Nitrate	
1650-1300	C=C aromatique	élongation
1530 et 1340	Groupe NO_2	
1500-1000	C-O	Elongation/déformation
1500-1200	Ether	élongation
1400-1000	A. carboxylique	
1300-1000	Ester	
1260	Lactone	
1160-1100	phénol	
1470-1430	O-H phénol/acide carboxylique	Elongation/déformation
750-680	C-H aromatique	Elongation

IV.2.2.2. Mise en œuvre :

Les échantillons de charbon actif (CA HNO₃, CA KOH, CA L) sont pastillés avec du KBr ultra pure et séchés afin d'éviter l'apparition des pics correspondant à l'eau sur les spectres. L'analyse est réalisée dans un appareil de type SCHIMADZU 8900.

IV.3. Application à l'adsorption**IV.3.1. L'absorption atomique**

L'absorption atomique permet de doser environ 70 éléments à des concentrations faibles. Son champ d'application est donc considérable et son utilité est d'autant plus grande que cette méthode accepte des échantillons se présentant sous des formes très variées. Elle s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques. La simplicité de la méthode conduit surtout pour des analyses de séries, à des prix de revient particulièrement intéressants.

IV.3.1.1. Principe de la méthode

La spectroscopie d'absorption atomique consiste à créer un plasma contenant des atomes libres d'éléments à doser, à l'état excité et à l'état fondamental, et à balayer ce plasma par un faisceau lumineux de même longueur d'onde que celle émise par les atomes excités. L'intensité du faisceau est mesurée avant et après passage à travers les atomes à l'état fondamental et la quantité d'énergie absorbée est directement proportionnelle au nombre d'atomes présents.

IV.3.1.2. Appareillage

L'application de la spectrométrie d'absorption atomique à l'analyse quantitative élémentaire nécessite :

- Un flux de photons de longueur d'onde comprise entre deux valeurs λ_1 et λ_2 et centrée sur une valeur λ_0 fonction de l'élément à analyser (un générateur de photons ou source d'émission).
- Un dispositif qui convertit l'élément à l'état d'atomes (un générateur d'atomes ou source d'atomisation).
- Un dispositif optique sélecteur de radiation (monochromateur).

- Un ensemble électrique de mesure qui permet d'évaluer les grandeurs des flux absorbés (détecteur) [67].

IV.3.1.3.Principe de fonctionnement de l'appareil

Le principe de fonctionnement de l'appareil est alors le suivant : la source de photons émet une raie étroite du spectre de l'élément à doser. Cette radiation est modulée avant de traverser la vapeur atomique provenant de l'échantillon où elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément étudié. Elle est ensuite isolée par le monochromateur et envoyée sur un détecteur photoélectrique. Le signal émis par ce dernier est transmis à un amplificateur accordé sur la fréquence de modulation. Seul le signal dû à la radiation provenant de la source est amplifié. La radiation parasite émise par la flamme n'est pas modifiée et ne donne aucun signal à la sortie de l'amplificateur. C'est la mesure de ce signal amplifié qui permet de connaître la valeur de l'intensité avant et après absorption [67].

IV.3.1.4.Protocole du dosage

1. Choisir la lampe appropriée à l'élément à doser et la faire chauffer ;
2. Sélectionner la longueur d'onde du monochromateur et la largeur de fente requise pour isoler le pic de résonance;
3. Régler le zéro du détecteur en l'absence de radiation;
4. Ajuster à 100% la réponse du détecteur (concentration nulle) en passant dans la flamme le solvant ou la solution à blanc;
5. Mesurer l'absorbance de standards préparés à partir d'un sel pur de l'élément à doser;
6. Tracer la courbe d'étalonnage en portant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration;
7. Passer les échantillons à doser et déduire leur concentration de la courbe d'étalonnage [68].

IV.3.2. Cinétique d'adsorption

Cette étude a permis de suivre les variations de la concentration du polluant en fonction du temps de contact. Le temps de saturation (ou d'équilibre) correspondant à chaque type de charbon actif ; et alors déterminé. Il s'agit du temps à partir duquel la concentration n'évolue plus. Cela est obtenu en traçant $R (\%) = f(t)$; où R représente le rendement d'adsorption et t représente le temps. Il est calculé à partir de la formule suivante :

$$R (\%) = (C_0 - C_r) * 100/C_0$$

Où : C_0 : concentration initiale de la phase liquide (mg/l).

C_r : concentration finale ou restante de la phase liquide (mg/l).

IV.3.2.1. Mode opératoire

Les manipulations ont été effectuées sur les différents types de charbon (CA KOH, CAL, CA HNO₃).

Le nitrate de cadmium et du Zinc sont fournis par ALDRICH. Il est sous forme de cristaux blancs soluble dans l'eau. Il est hydraté sous la forme Cd(NO₃)₂ · 4H₂O, Zn(NO₃)₂ · 4H₂O.

Dans une série de flacons, 0.05 g de charbons actifs sont placés dans 50 ml de solution de Cd²⁺, Zn²⁺ avec une concentration de 20 mg /l, l'agitation est assurée à l'aide d'un secoueur et la température est maintenue à 25 °C. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers. Après filtration de chacun de ces échantillons à l'aide d'une pompe à vide, on procède l'analyse par l'absorption atomique.

IV.3.3. Détermination des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption sert à établir une relation entre la quantité du polluant restante dans la solution et celle qui est adsorbée par les charbons actifs à l'équilibre.

IV.3.3.1. Mode opératoire

Nous ajoutons un même volume de solution des concentrations variant de 10 à 100 mg/l, à 25°C, et de masse d'adsorbant constante de 0.05 g. Les préparations sont soumises aux mêmes conditions d'agitation et de filtration que celles respectées dans l'étude de la cinétique,

pendant un temps de contact adéquat. Une fois l'agitation à l'aide d'un secoueur terminée, ces suspensions sont filtrées et analysés par la technique d'absorption atomique.

IV.3.3.2. Calcul des quantités adsorbées

Connaissant la concentration initiale du polluant en phase liquide, la concentration finale C_e est déterminée à l'équilibre par l'absorption atomique et la quantité Q_e adsorbé à l'équilibre est déduite par la relation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) * V/m_{ads}$$

Où :

Q_e : quantité adsorbée de soluté à l'équilibre (mg/g).

C_0 : concentration initiale de la phase liquide (mg/l).

C_e : concentration à l'équilibre de la phase liquide (mg/l).

m_{ads} : la masse de l'adsorbant (g).

V : volume de la solution.

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité adsorbée Q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e dans la phase liquide ; $Q_e = f(C_e)$.

V.1. Caractérisation physicochimique des charbons actifs

V.1.1. Titrage de Boehm

Cette analyse permet de quantifier le nombre de sites acides de surface des charbons actifs. Les résultats sont présentés sur la figure V.1 suivante.

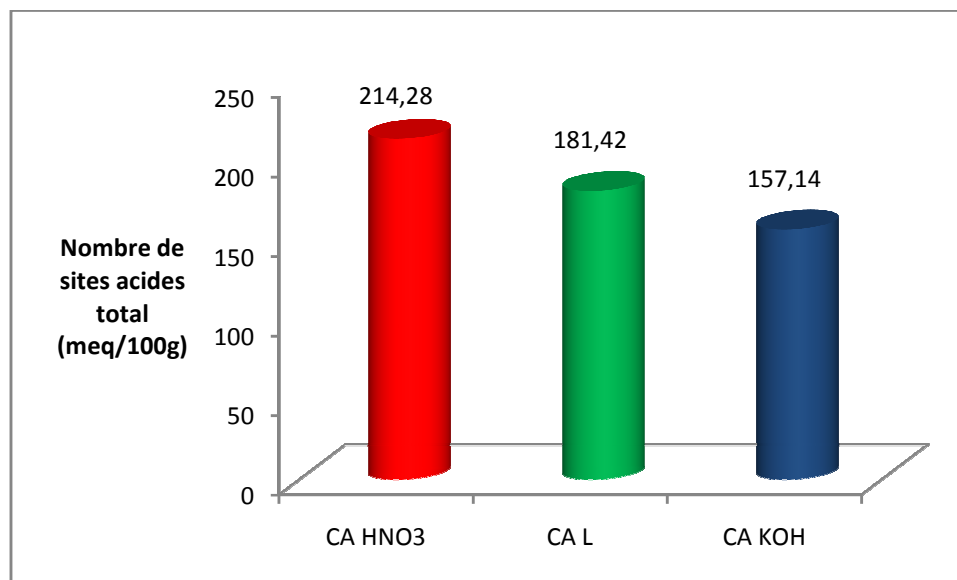


Figure V.1 : Effet du traitement acido-basique sur le nombre de sites acides total de la surface de différents charbons actifs.

Le charbon actif commercial lavé présente une acidité totale de 181.42 meq/100g, cette acidité ne peut être liée qu'aux atomes oxygènes sur la surface de charbon actif. Un traitement à l'acide nitrique à 5N dans les conditions précitées améliore cette acidité à plus de 18%, soit une valeur de 214.28 meq/100g. Ceci est probablement dû à l'apport de l'oxygène par l'acide nitrique lors du traitement oxydant.

En effet, l'acide nitrique se greffe à la surface des charbons actifs par leur oxygène de deux manières possibles : 1) soit par des interactions entre l'agent oxydant et les atomes de carbone qui possèdent des valences libres (atome insaturé) situé dans la structure du charbon actif, 2) soit par des réactions chimiques entre l'agent oxydant et les différents groupements existant déjà sur la surface du charbon.

Par ailleurs, le traitement du charbon par la potasse diminue son acidité de 13.38% suggérant ainsi que la neutralisation des sites acides de surface a eu lieu sous l'effet de la potasse.

V.1.2. Titration de masse

Le PZC est la valeur du pH pour laquelle la surface est neutre. Les résultats acquis par titration de masse sont regroupés dans le tableau de l'annexe (A).

La figure V.2 montre l'évolution du pH en fonction de la masse cumulée du charbon actif.

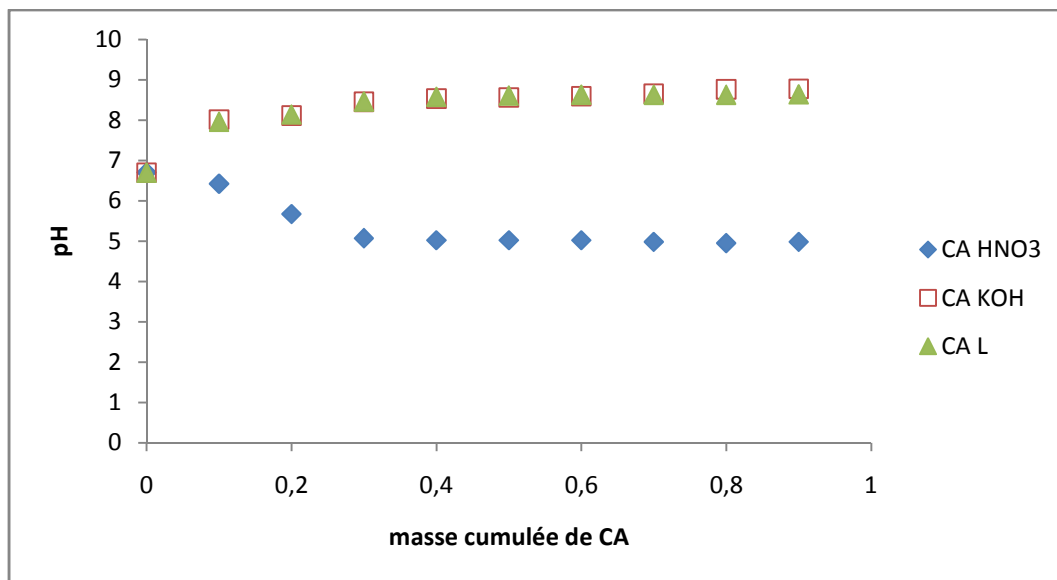


Figure V.2 Détermination du PZC des différents charbons actifs par titrage de masse.

Les charbons actifs obtenus se comportent plus ou moins différemment. Les valeurs des pH en fonction de la masse cumulée des charbons évoluent pour enfin se stabiliser à une valeur fixe dite le point de charge nulle.

Le charbon commercial lavé (CA L) et le charbon traité par KOH (CA KOH) adoptent le même comportement et ont des points de charge nulle comparables 8.65 et 8.77 respectivement (voir tableau V.1), ce qui donne la propriété légèrement basique.

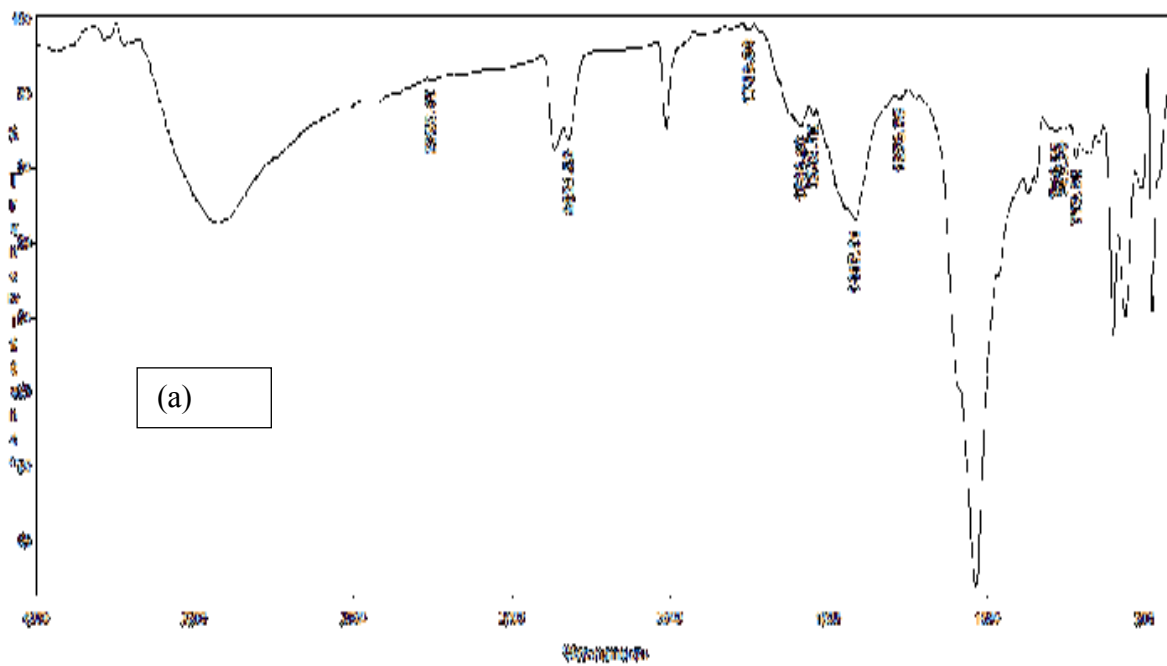
Les valeurs de ces points sont reportées au tableau V.1 suivant :

Tableau V.1 : valeurs du point de charge nulle des différents charbons actifs.

Echantillon	CA HNO ₃	CA L	CA KOH
PZC	4.98	8.65	8.77

V.1.3. Analyse fonctionnelle par FTIR

Les spectres infrarouges de CA HNO₃, CA L, CA KOH, sont reportés sur les figures (a), (b), (c).



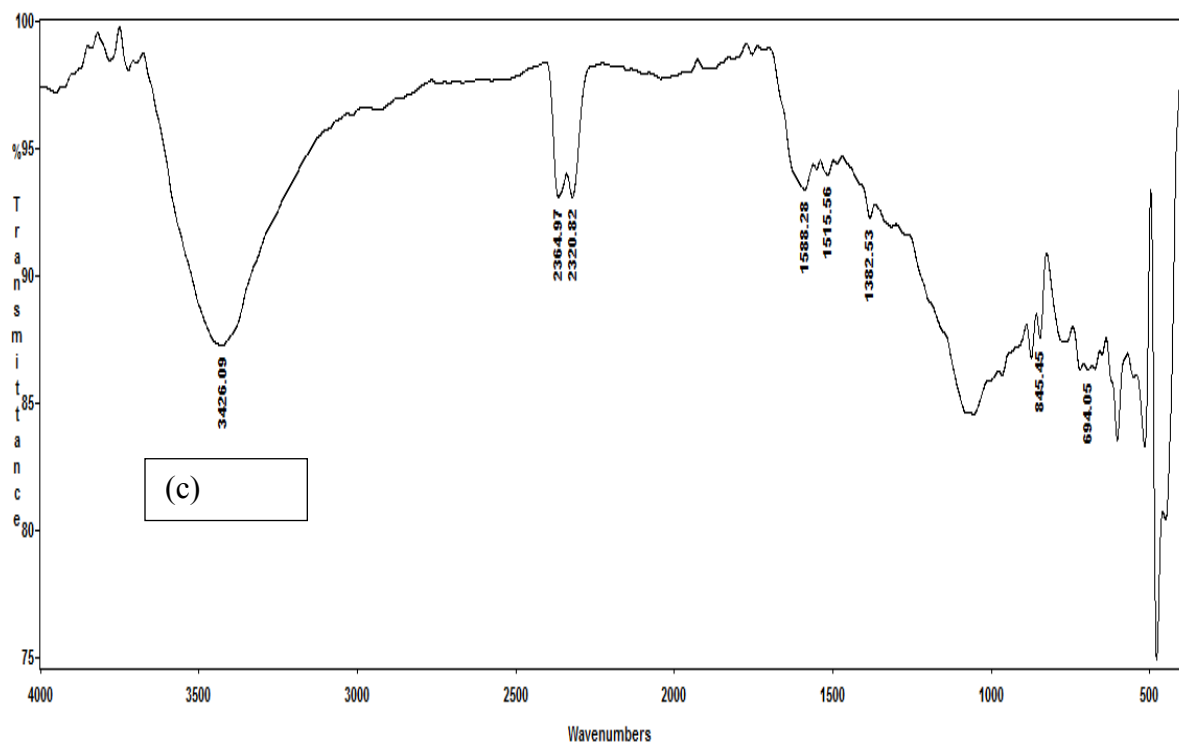
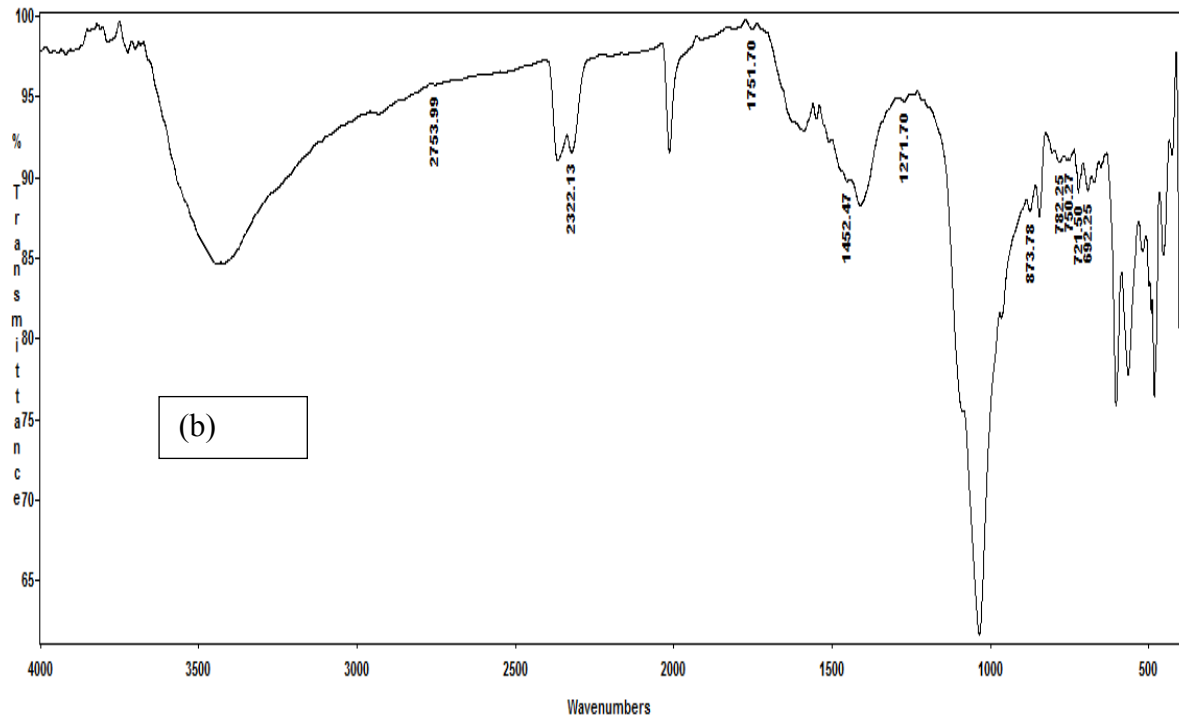


Figure V.3 : Spectres FTIR des différents charbons actifs

(a : CA KOH, b : CA L, c : CA HNO₃)

Les bandes d'absorptions correspondantes à la vibration des groupements fonctionnels pour CA KOH, CA L, CA HNO₃ sont les suivantes :

Tableau V.2 :les bandes d'absorption des différents charbons

Types du charbon actif	Bande (cm ⁻¹)	Liaison correspondante
CA KOH	718 760 784 1549 1588 1273 1753 2321 2755	C=C, C-H, aromatique Lactone C-N nitrile C-H aldéhyde
CA L	692 721 750 782 873 1271 1751 2322 2753 1452	C=C aromatique Lactone C-N nitrile C-H aldéhyde OH phénol
CA HNO ₃	693 846 1382 1516 1589 2320	C-H aromatique C-O dans le groupement phénol ou ester/ acide carboxylique amide C=O aldéhyde C-N nitrile

Selon les résultats trouvés dans les travaux précédents des trois types du charbon actif on confirme l'existence des fonctions superficielles comprenant les cycles aromatiques

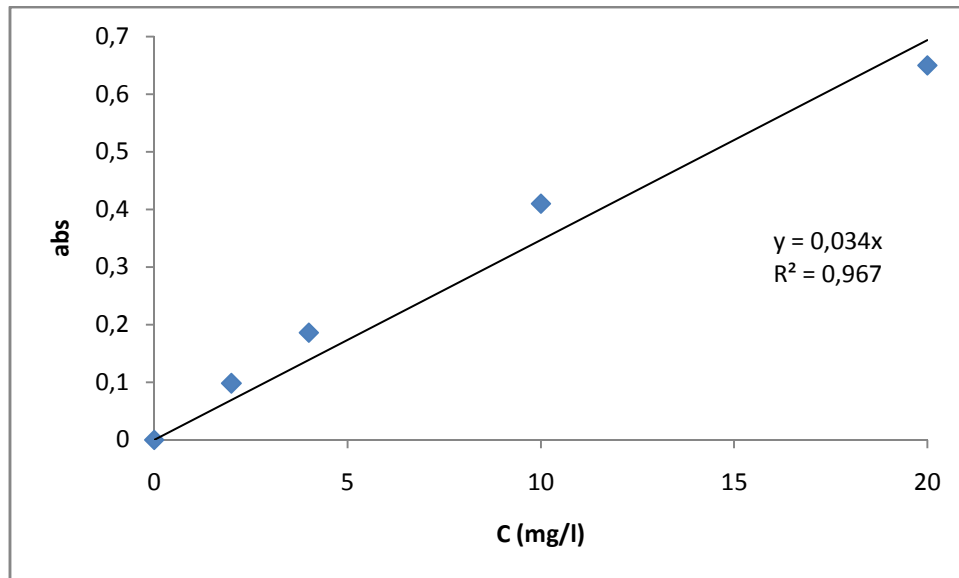
puisque le charbon contient ces derniers. Les charbons CA L et CA KOH ont des fonctionnalités similaires et ne diffèrent que par le groupement OH présent sur le charbon lavé. Sa disparition sur le CA KOH est directement liée à la neutralisation de cette fonction par la base.

Pour le CA HNO₃ il s'avère qu'il y a de plus. Fonctions prédominantes à la surface du charbon et sont du type acide dû à la présence de groupement phénolique et carboxylique.

V.2. Application de l'adsorption

V.2.1. La courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage de chaque polluant représentant l'absorbance en fonction de la concentration du polluant métallique : $\text{abs} = f(C)$, est représentée dans les figures suivantes :



FigureV.4. Courbe d'étalonnage du Cadmium.

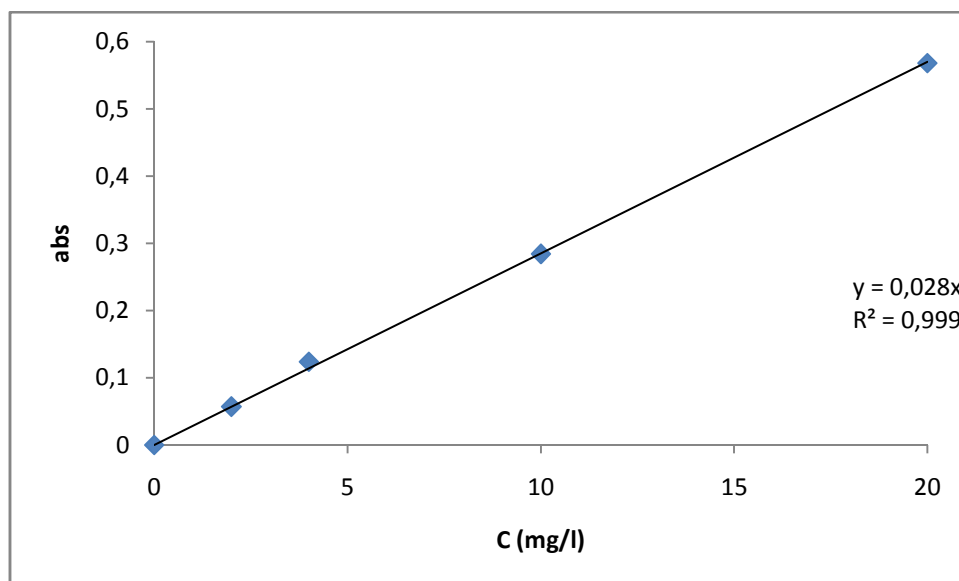


Figure V.5. Courbe d'étalonnage du Zinc.

V.2.2. Cinétique d'adsorption

L'étude de l'évolution de la concentration en produit dans la phase aqueuse en fonction du temps s'impose afin de connaître le temps d'équilibre. Ce temps correspond à la saturation, se traduisant par une concentration en produit constant dans le temps.

Dans le cadre de cette étude, les courbes cinétiques sont présentées sous forme de rendement d'adsorption en fonction du temps $R\% = f(t)$.

Dans le but de tester la capacité de rétention de notre support préparé au laboratoire vis-à-vis des polluants inorganiques, nous avons considéré les cations métalliques suivants : le zinc et le cadmium.

Afin d'examiner et comprendre les mécanismes qui gouvernent le phénomène de rétention des métaux lourds considérés sur les charbons actifs, des tests ont été effectués pour permettre de quantifier la capacité de rétention des charbons actifs.

Cette partie a pour objectif l'étude de l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques à savoir : le temps de contact, le pH et la concentration initiale sur le phénomène de rétention qui n'est autre que l'adsorption.

V.2.2.1. Etude de l'influence de certains paramètres :

V.2.2.1.1. Effet du pH

L'élimination des métaux par phénomène d'adsorption est reportée dans la littérature comme dépendant du pH[69], vu que ce dernier influence la charge de surface des supports. Dans cette étude le pH s'est vu varié de 1 à 6 et ceci pour les deux éléments considérés.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux en annexe (B), alors que les graphes sont présentés comme suit :

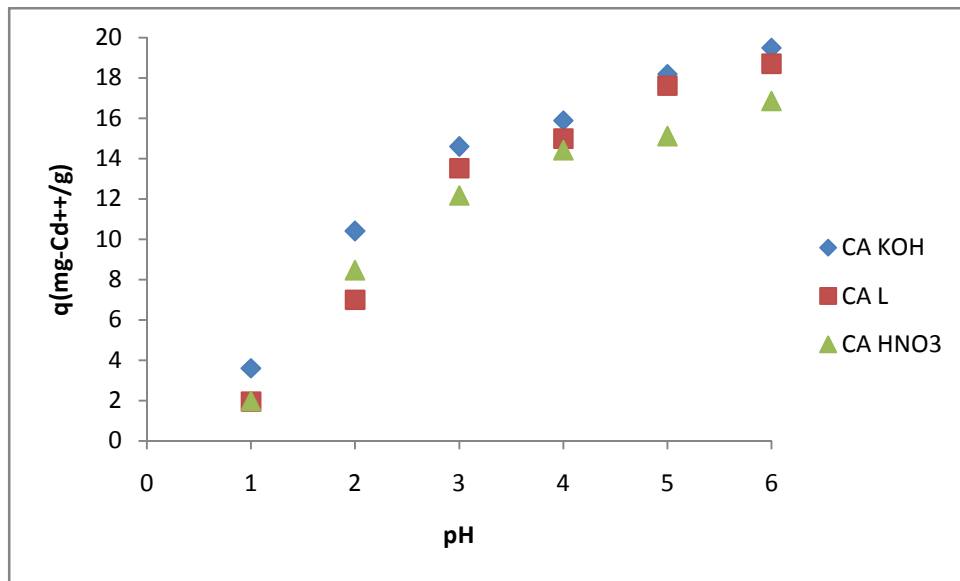


Figure V.6. Effet du pH de la solution sur la capacité de rétention du cadmium

Conditions : $C_0 = 20$ mg/l, $t = 4$ h, 25°C , $m_{CA} = 0.05$ g.

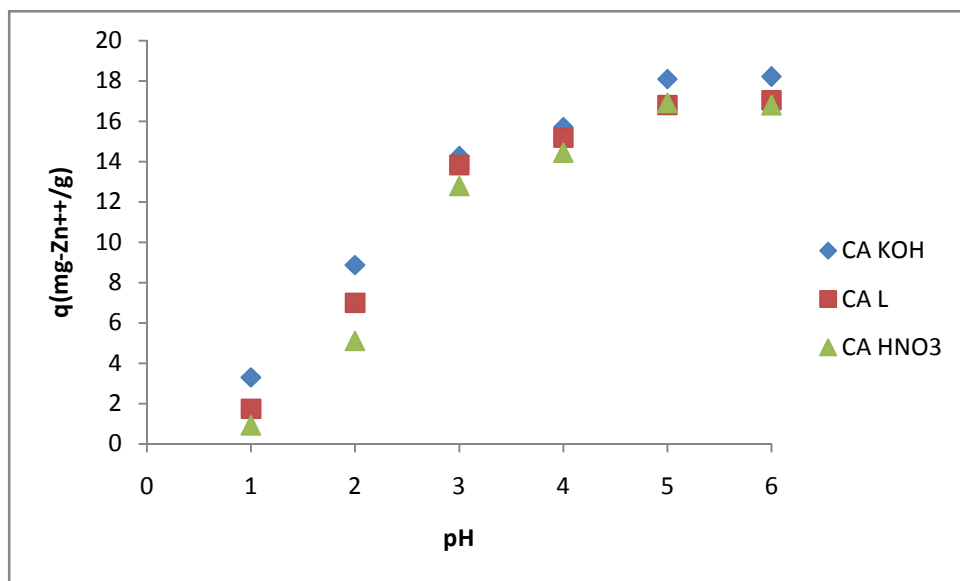


Figure V.7. Effet du pH de la solution sur la capacité de rétention du Zinc

Conditions : $C_0 = 20$ mg/l, $t = 4$ h, 25°C , $m_{CA} = 0.05$ g.

On peut remarquer que le pH a une grande influence sur le taux d'adsorption.

Suivant les figures précédentes, on remarque qu'aux faibles valeurs du pH, le taux d'adsorption est négligeable. A titre d'exemple et à $\text{pH}=1$, le taux d'adsorption du Cd^{2+} est autour de 18%, 9.75%, 9.9%, pour respectivement le CA KOH, CA L, CA HNO₃, tandis qu'il

est de 16.5%, 8.7%, 4.55%, pour respectivement CA KOH, CA L, CA HNO₃ pour le Zn. En augmentant le pH de 3 à 4 unités, le pourcentage augmente rapidement.

A pH= 5, la capacité de rétention augmente graduellement et demeure constante aux valeurs élevées du pH. Ceci est relatif à la charge de la surface qui est très dépendante du pH de la solution [70].

En effet, aux faibles pH, la concentration des [H⁺] est élevée en solution, ce qui induit une compétition, en faveur des [H⁺], avec les Cd²⁺, Zn²⁺ vis-à-vis des sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant chargé positivement, donc après il y a une répulsion électrostatique entre les cations Cd²⁺ ou Zn²⁺ et la surface qui a acquis une charge positive.

A des pH supérieurs à 2, la concentration des H⁺ diminue et celle des cations Cd²⁺ ou Zn²⁺ reste constante, ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption.

A pH élevé et donc à des pH supérieurs au point de charge nulle du charbon actif la surface devient chargée négativement et l'élément demeure chargé positivement Zn²⁺ et Cd²⁺. En plus des forces électrostatiques, l'existence des forces chimiques attractives n'est pas exclue. Ceci est en accord avec les observations établis par K. Anoop Krishnan [71] et R.Y. Steafanova [72].

Il est cependant à noter que le pH= 6 favorise le maximum d'adsorption (aux environ de 18 mg/g pour le CA KOH) avec un léger recul sur le CA HNO₃.

V.2.2.1.2. Effet de concentration initiale

Etant donné que la concentration initiale a une influence assez importante sur le phénomène d'adsorption, nous avons considéré des valeurs allant de 10 à 140 mg/l et les résultats obtenus pour les deux éléments sur les trois charbons actifs sont représentés sur les figures suivantes :

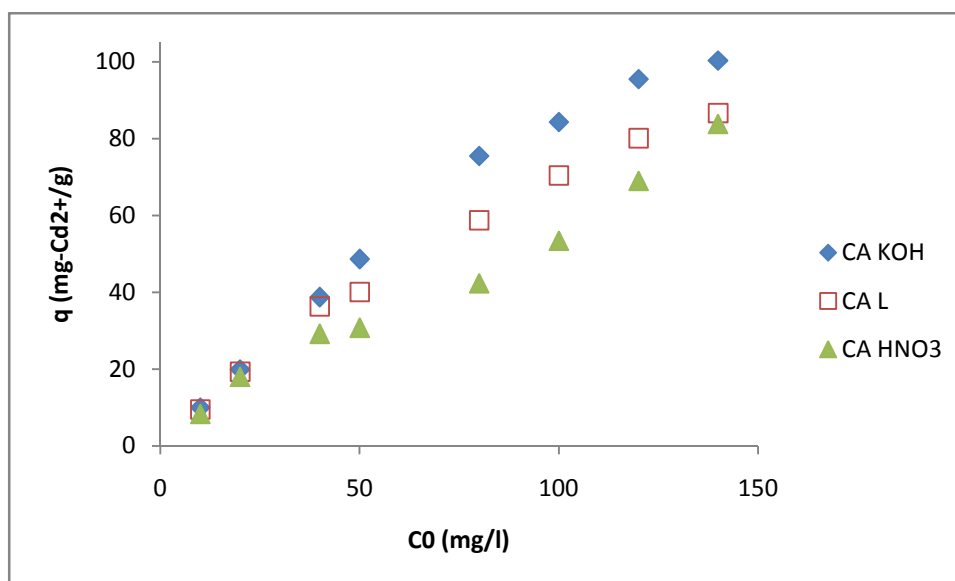


Figure V.8 Effet de concentration initiale sur la capacité de rétention du Cadmium

Conditions : pH = 6, 25°C, t = 4 h, $m_{CA} = 0.05g$.

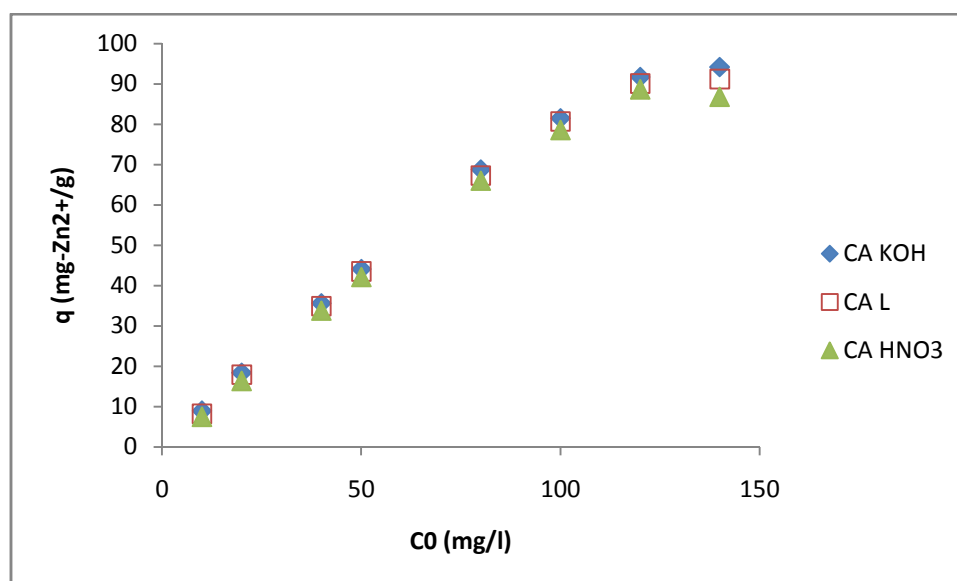


Figure V.9 Effet de concentration initiale sur la capacité de rétention du Zinc

Conditions : pH = 6, 25°C, t = 4 h, $m_{CA} = 0.05g$.

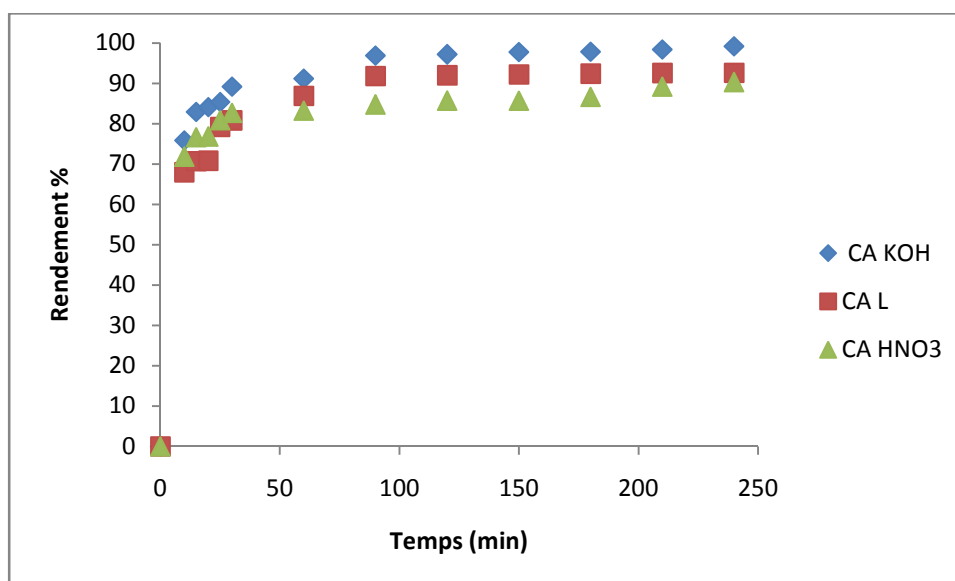
Les courbes indiquent une augmentation assez rapide de la capacité de rétention dans la zone des faibles concentrations (de 10 à 100mg/L). La capacité de fixation augmente avec l'élévation de la concentration initiale indiquant l'existence des forces d'attractions entre la surface d'échange et les métaux lourds.

Toutefois, il est à noter que contrairement au comportement du Cd dont la quantité adsorbée évolue quasi proportionnellement à la concentration initiale, le Zn adopte un comportement différent. Il semblerait qu'à partir d'une concentration initiale de 110 mg/g, il y a formation d'un palier mettant en évidence la saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption.

Une autre différence est notée à savoir les 3 charbons actifs CA KOH, CA L, CA-HNO₃ se comportent d'une manière similaire avec le Zn par rapport aux concentrations initiales.

V.2.2.1.3. Effet du temps d'agitation

Le phénomène étudié consiste en un transfert de polluant de la phase liquide vers la phase solide, sans réaction aucune en apparence. L'étude consiste à la mise en contact, en batch, du polluant à étudier et l'adsorbant considéré, en suivant les variations de la concentration de la phase liquide. Les résultats pour les deux polluants étudiés sur les charbons actifs sont représentés sur les figures suivantes :



FigureV.10 l'effet du temps d'agitation sur la rétention du Cadmium

Conditions : $C_0=20$ mg/l, pH =6, T= 25 °C, $m_{CA}=0.05$ g

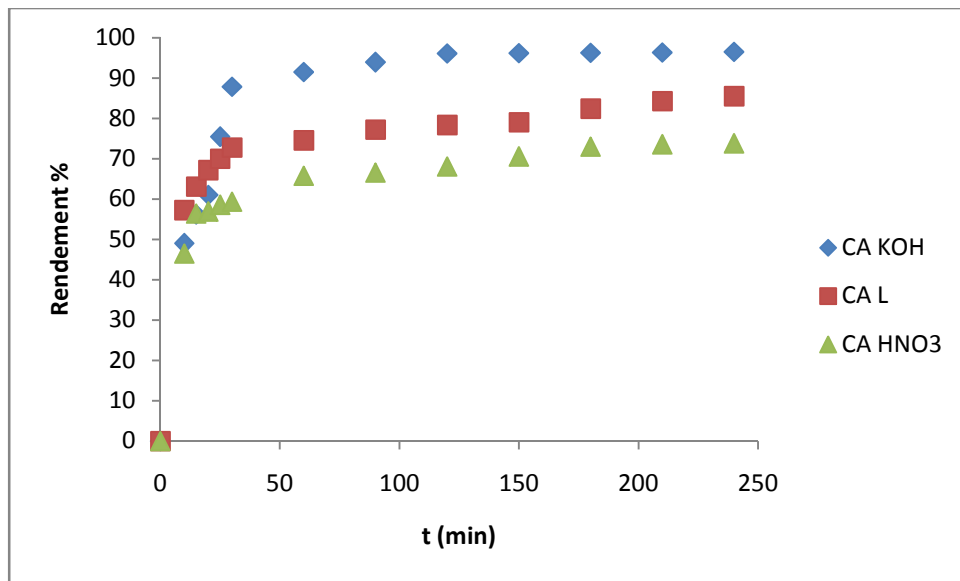


Figure V.11 l'effet du temps d'agitation sur la rétention du Zinc

Conditions : $C_0=20$ mg/l, pH =6, T= 25 °C, $m_{CA}=0.05$ g

Les résultats montrent un pourcentage d'élimination de 59.33 à 89.2% pour les 2 éléments, après un temps de contact de 30 min. Les courbes montrent également que le taux d'élimination est très rapide au début de l'expérience et s'amointri au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

L'examen des courbe montre clairement que le rendement d'adsorption sur les différents types des charbons actifs utilisés croit exponentiellement au fur et à mesure que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre adsorbant-adsorbat.

De façon générale, les courbes de l'étude cinétique que nous avons réalisée se subdivisent en deux zones :

La première zone, située entre 5 et 30min montre que l'adsorption commence très rapidement

La deuxième zone, située entre 30 et 240min, se représente sous forme d'un plateau et montre clairement la saturation de l'adsorbant.

De plus, et dans les mêmes conditions opératoires le charbon actif CA KOH est le plus performant vis à vis des deux métaux. Toutefois l'écart est plus prononcé par rapport aux deux autres charbons particulièrement dans la rétention du zinc.

V.2.3. Isotherme d'adsorption

Afin de tracer les isothermes d'adsorption nous avons porté l'évolution de la capacité de rétention à l'équilibre (maximal) q (mg/g), pour une concentration initiale variée, de nos deux éléments, en fonction des concentrations d'équilibre C_e (mg/L).

Les isothermes d'adsorption sont présentées aux tableaux de l'annexe (C), alors que les courbes sont présentées par les figures suivantes :

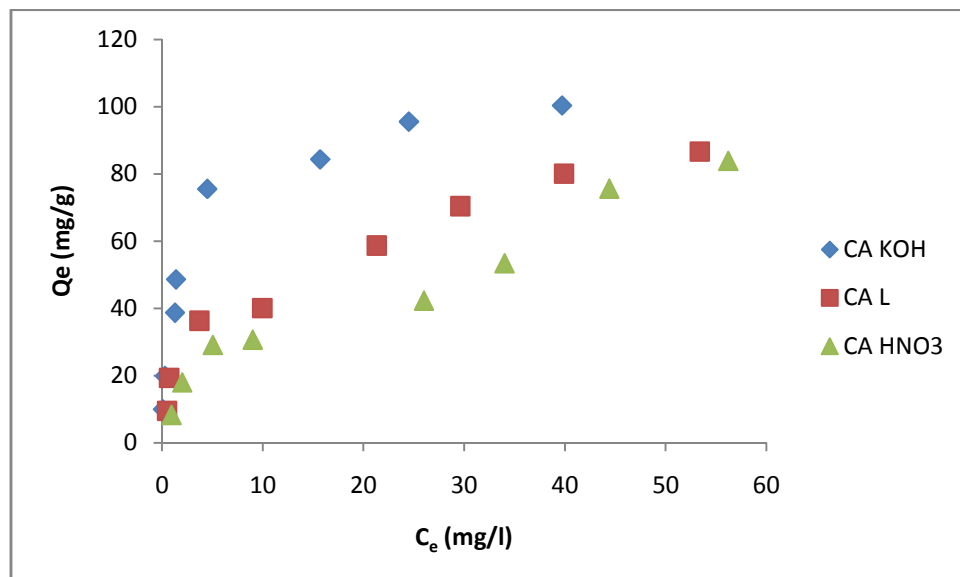


Figure V.12 : Isotherme d'adsorption du Cadmium.

Conditions : $m_{CA} = 0.05g$, $t = 4h$, 25 C°

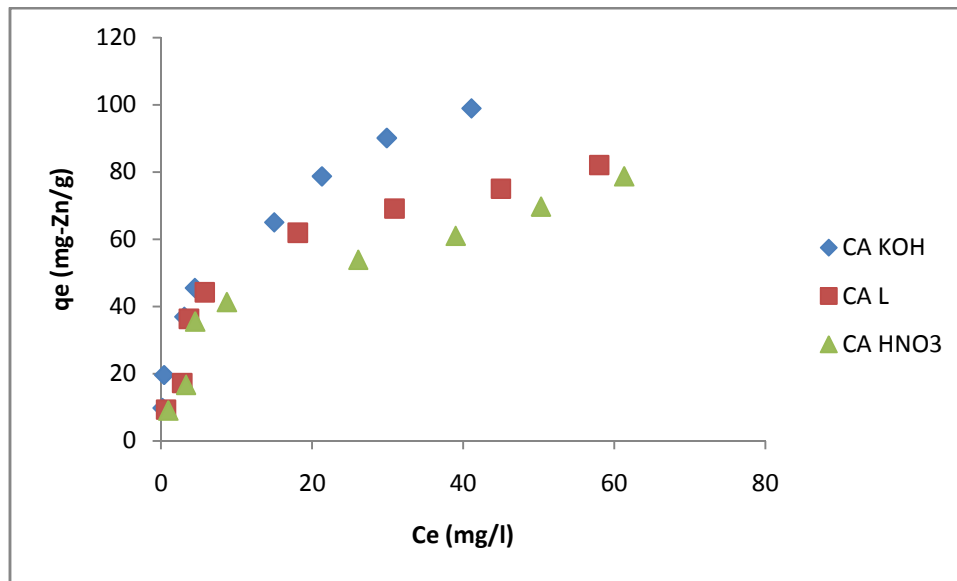


Figure V.13 : Isotherme d'adsorption du Zinc.

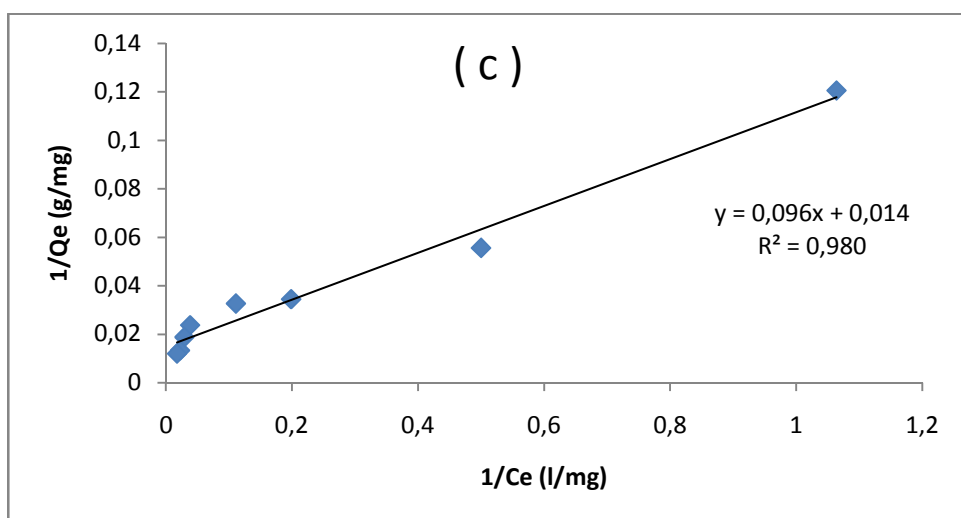
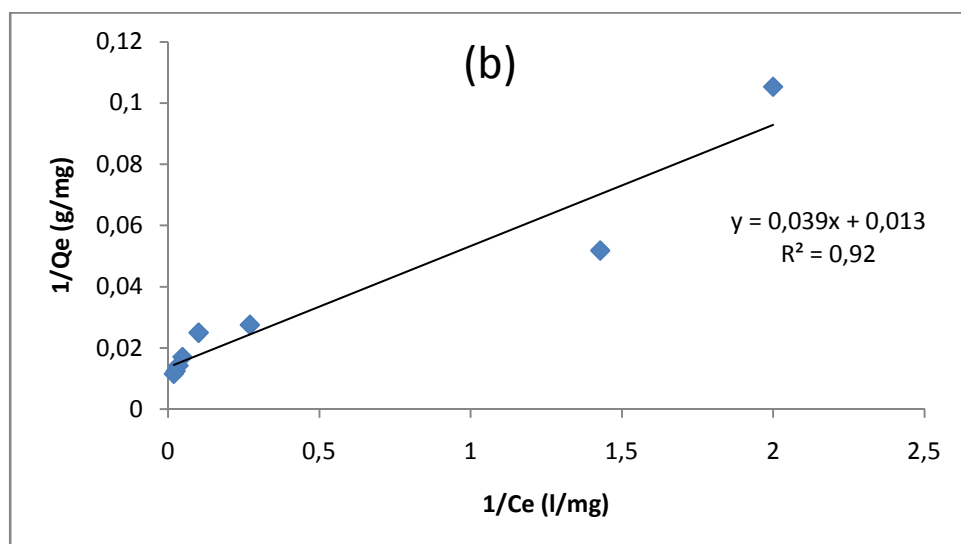
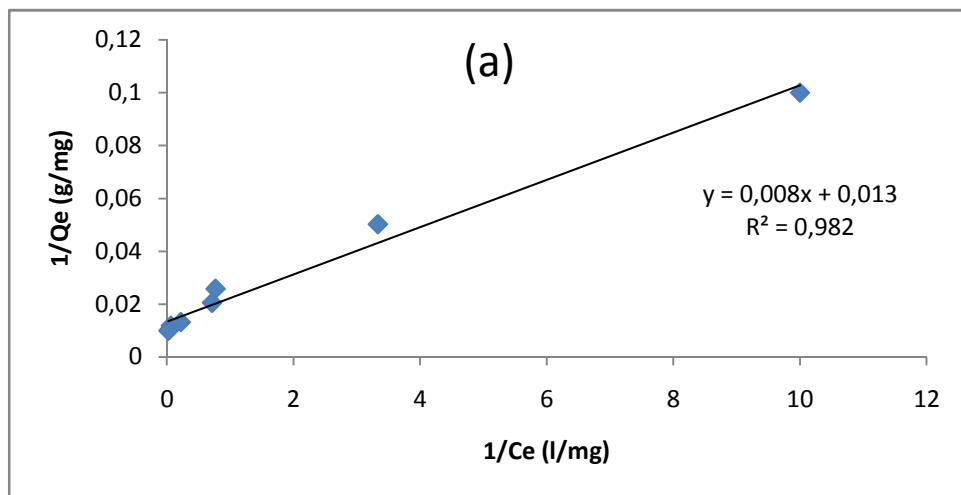
Conditions : $m_{CA} = 0.05g$, $t = 4h$, 25 C°

Les résultats obtenus à partir des essais sur l'adsorption à l'équilibre présentés sur les figures précédentes, montrent une adsorption de type (L), sauf que l'adsorption du Cadmium sur le CA KOH est de type (H), suivant le modèle de Langmuir, qui indique une adsorption à saturation de monocouche.

V.2.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

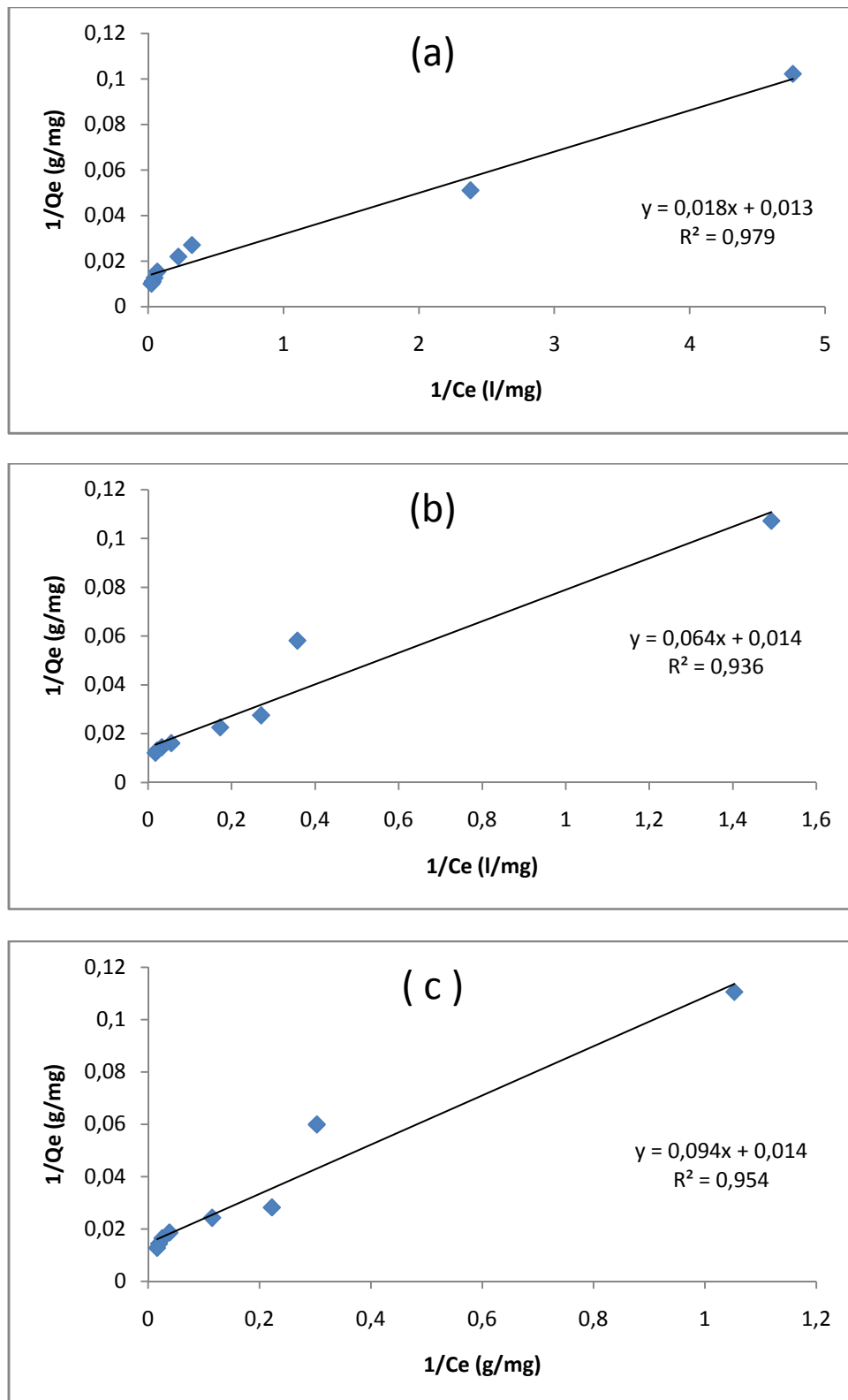
L'étude expérimentale de l'adsorption du Cadmium et du Zinc sur les différents charbons actifs, nous a permis de traiter les résultats d'adsorption à l'aide du modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Les résultats sont résumés dans les tableaux C.2 de l'annexe(C) et les représentations graphiques sont les suivants :



FiguresV.14 : (a, b, c) : Linéarisation par le modèle de Langmuir d'adsorption du Cadmium

(a);CA KOH, (b); CA L, (c); CA HNO₃



FiguresV.15 : (a, b, c) : Linéarisation par le modèle de Langmuir de l'adsorption du Zinc

(a);CA KOH, (b); CA L, (c); CA HNO₃

❖ **Equation du modèle de Langmuir:**

$$Q_e = (Q_m * K * C_e) / (1 + K * C_e)$$

- La linéarisation donne :

$$1/Q_e = 1/(Q_m * K) * 1/C_e + 1/Q_e$$

Avec ;

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre calculée par le modèle de Langmuir (mg/g).

Q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

K : constante relative à l'énergie d'adsorption.

Les figures V.13 et V.14 mettant en évidence une parfaite linéarité avec un facteur de corrélation appréciable (supérieur à 0.92). Ces résultats permis de calculer les coefficients de Langmuir résumé sur le tableau V.3 suivant :

Tableau V.3 : les constantes de Langmuir et les coefficients de corrélations des différents charbons actifs pour le Cadmium et le Zinc :

Charbon actif	Q_m (mg/g)		K		R^2	
	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn
CA KOH	75.18	73.52	1.49	0.751	0.982	0.979
CA L	73	69.44	0.345	0.222	0.92	0.936
CA HNO ₃	67.11	68.96	0.145	0.153	0.98	0.954

Le traitement basique du charbon commercial lavé améliore la quantité maximale d'adsorption d'une manière assez significative en particulier avec le zinc. Ceci est en parfait accord avec les courbes des cinétiques qui ont déjà mis ce phénomène en évidence. En effet cette quantité passe de 69.44 à 73.52 mg/g de plus, soit 4.08 mg/g.

Le traitement acide par contre l'a atténué d'environ 0.5 mg/g suggérant que les sites acides oxygènes créent un entourage non favorable à la rétention des polluants Zn et Cd. En ce qui concerne le Cd, la variation est moins importante.

L'application du modèle de Freundlich, nous a permis de calculer les paramètres $1/n$ et K de chaque isotherme.

❖ **Equation du modèle de Freundlich :** $Q_e = k \cdot C_e^{1/n}$ ($0 < 1/n < 1$)

La linéarisation donne : $\ln Q_e = \ln k + 1/n \ln C_e$ avec

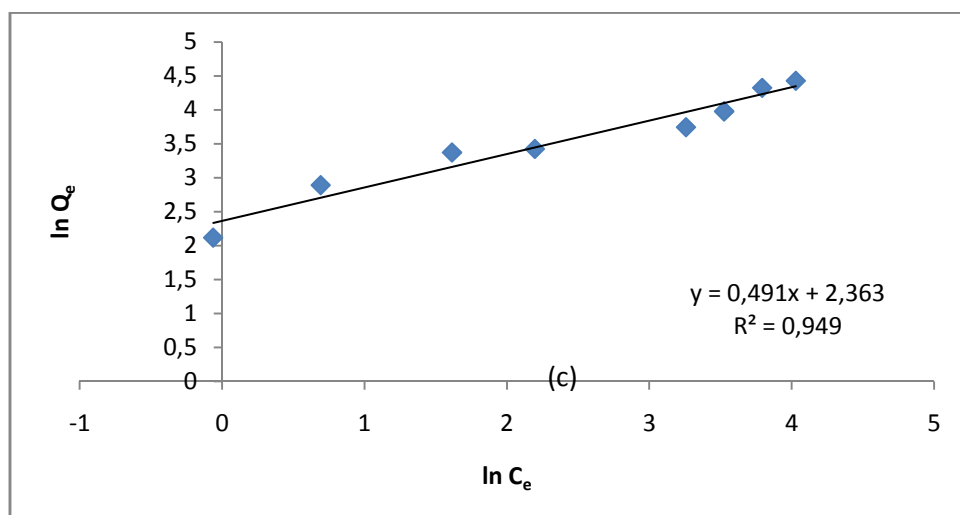
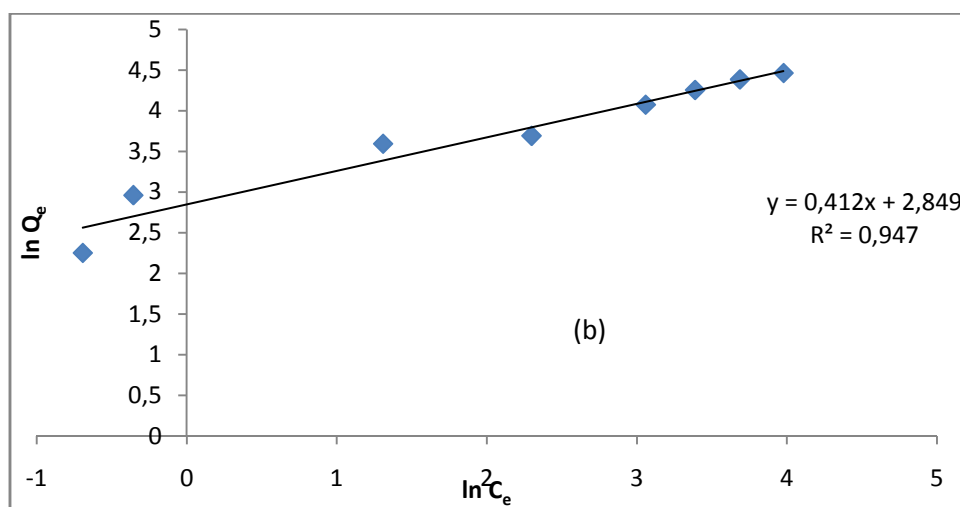
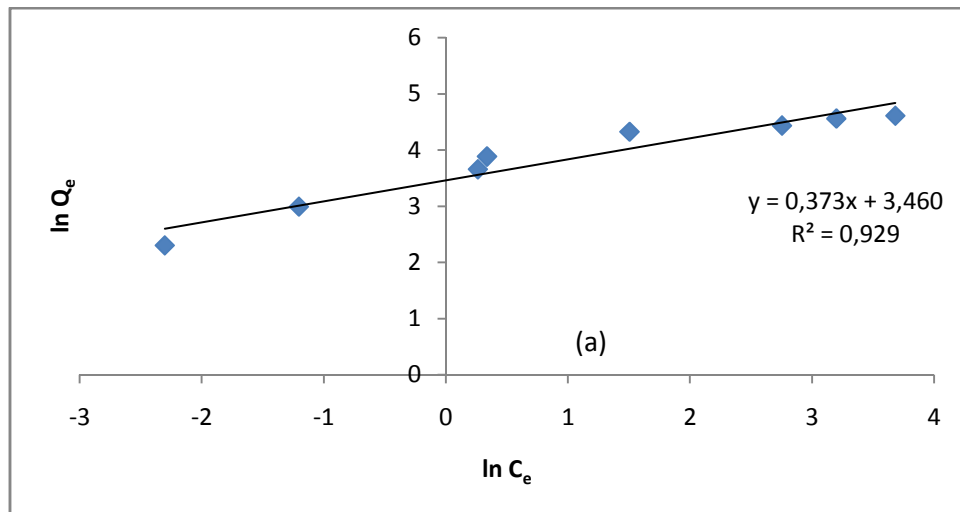
Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre calculée le modèle Freundlich (mg/g).

K : constant de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

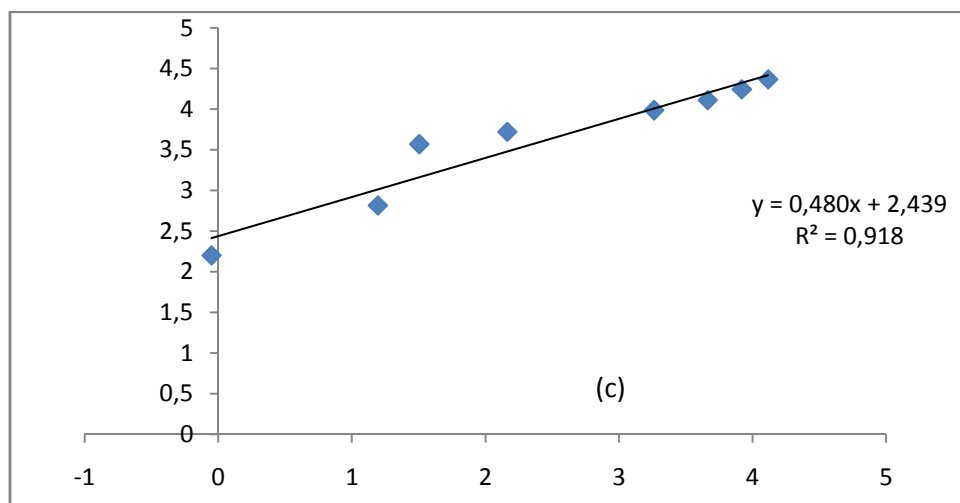
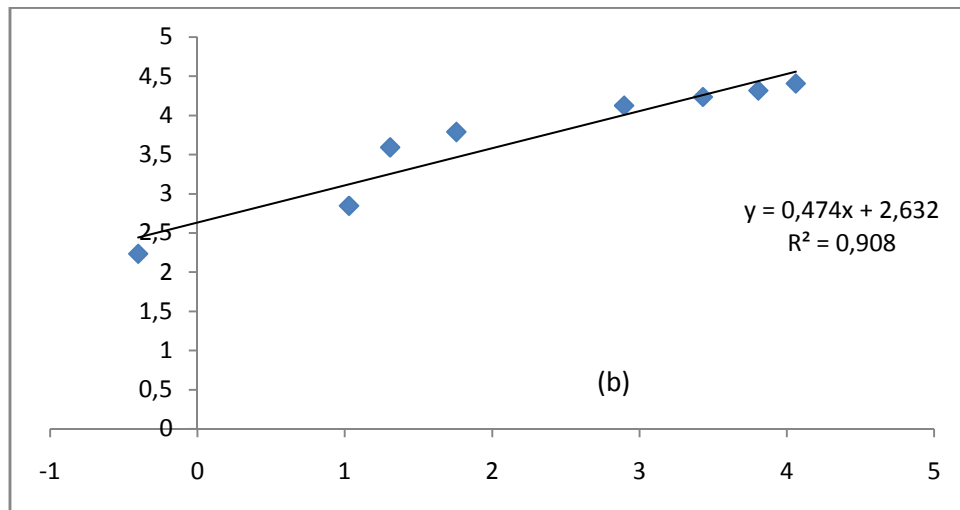
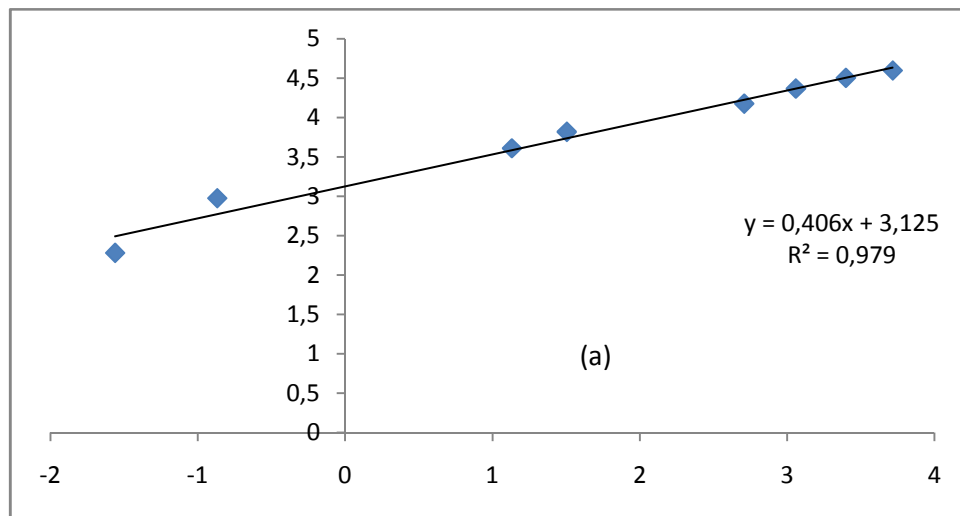
$1/n$: constant de Freundlich associée à l'affinité de l'adsorption.

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

Les figures V.16 et V.17 montrent les droites de la linéarisation de Freundlich ce qui a permis de calculer ses constantes K et $1/n$ résumés sur le tableau V.4



Figures V.16 : (a, b, c) : Linéarisation par le modèle de Freundlich de l'adsorption du Cadmium sur les charbons actifs (a) CA KOH ; (b) CA L ;(c) ; CA HNO3.



Figures V.17 : (a, b, c) : Linéarisation par le modèle de Freundlich de l'adsorption du Zinc sur les charbons actifs (a) CA KOH ; (b) CA L ;(c) ; CA HNO3.

Tableau V.4 : les constantes de Freundlich des différents charbons actifs pour le Cadmium et le Zinc.

Echantillon	Cadmium			Zinc		
	1/n	K	R ²	1/n	K	R ²
CA KOH	0.3733	31.84	0.929	0.406	22.76	0.979
CA L	0.4124	17.27	0.947	0.4743	13.9	0.908
CA HNO ₃	0.4917	10.63	0.949	0.4805	11.46	0.918

Comme cité précédemment l'adsorption est d'autant plus importante que le facteur 1/n est petit. En effet la plus basse valeur de 1/n (0.3733) est obtenue sur le charbon CA KOH en présence du Cd. Le traitement oxydant désavantage l'adsorption par rapport à l'adsorbant non traité aussi bien avec le zinc qu'avec le Cd.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux trouvés précédemment et justifient bien les propriétés physico-chimiques des charbons actifs.

ANNEXE A

Tableau A.1 : Tableau récapitulatif du titrage de masse

Masse du CA (g)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
CA HNO ₃	6.7	6.42	5.67	5.07	5.02	5.02	5.02	4.98	4.95	4.98
CA KOH	6.7	8.01	8.11	8.45	8.53	8.56	8.59	8.65	8.76	8.77
CA L	6.7	7.96	8.14	8.46	8.58	8.61	8.63	8.63	8.63	8.64

ANNEXE B

B.1. Tableau récapitulatif de la courbe d'étalonnage de Cadmium

C (mg/l)	0	2	4	10	20
Abs	0	0.098	0.186	0.41	0.65

B.2. Tableau récapitulatif de la courbe d'étalonnage de Zinc

C (mg/l)	0	2	4	10	20
Abs	0	0.0568	0.1136	0.284	0.568

-Etablissement de la courbe d'étalonnage du cuivre et du zinc

Une solution mère de 1 g/l de l'espèce métallique est préparée à partir des nitrates de métal hydratés. L'étalonnage est réalisé à l'aide des solutions étalons préparées à partir de la solution mère, ayant la même caractéristique que la solution aqueuse d'adsorption. L'analyse s'effectue par absorption atomique. Les courbes d'étalonnage du Cadmium et du Zinc sont illustrées sur la figure V.4 et la figure V.5 successivement.

B.3. Tableau récapitulatif de la cinétique d'adsorption :

-Effet du pH sur l'adsorption de Cadmium

CA KOH

pH	1	2	3	4	5	6
Q (mg/g)	3.6	10.4	14.59	15.88	18.19	19.49

CA L

pH	1	2	3	4	5	6
Q (mg/g)	1.95	7	13.52	14.99	17.61	18.7

CA HNO₃

pH	1	2	3	4	5	6
Q (mg/g)	1.98	8.45	12.17	14.4	15.1	16.85

-Effet du pH sur l'adsorption de Zinc :

CA KOH

pH	1	2	3	4	5	6
Q (mg/g)	3.3	8.87	14.26	15.71	18.09	18.21

CA L

pH	1	2	3	4	5	6
Q (mg/g)	1.74	7	13.83	15.19	16.81	17.04

CA HNO₃

pH	1	2	3	4	5	6
Q (mg/g)	0.91	5.11	12.79	14.44	16.89	16.78

-Effet de concentration initiale sur la capacité de rétention :

/Cadmium :

CA KOH

C (mg/l)	10	20	40	50	80	100	120	140
q (mg/g)	10	19.9	38.7	48.6	75.5	84.3	95.5	100.3

CA L

C (mg/l)	10	20	40	50	80	100	120	140
q (mg/g)	9.5	19.3	36.3	40.05	58.7	70.4	80.1	86.63

CA HNO₃

C (mg/l)	10	20	40	50	80	100	120	140
q (mg/g)	8.3	18	29.1	30.7	42.3	53.4	69	83.8

/Zinc :

CA KOH

C (mg/l)	10	20	40	50	80	100	120	140
q (mg/g)	8.9	18.4	35.6	44.1	68.8	81.5	91.7	94.2

CA L

C (mg/l)	10	20	40	50	80	100	120	140
q (mg/g)	8.2	17.9	34.9	43.5	67.3	80.7	90.1	91.2

CA HNO₃

C (mg/l)	10	20	40	50	80	100	120	140
q (mg/g)	7.4	16.3	33.8	42.1	66	78.5	88.6	86.8

-Effet du temps d'agitation :

/Cadmium :

CA KOH

temps	0	10	15	20	25	30	60	90	120	150	180	210	240
R%	0	75.85	82.9	84.1	85.35	89.2	91.15	96.9	97.15	97.75	97.85	98.4	99.2

CAL

temps	0	10	15	20	25	30	60	90	120	150	180	210	240
R%	0	67.95	70.7	70.8	79.2	80.8	86.9	91.8	92	92.2	92.4	92.55	92.6

CA HNO₃

temps	0	10	15	20	25	30	60	90	120	150	180	210	240
R%	0	71.75	76.65	76.75	80.85	82.7	83.25	84.7	85.65	85.7	86.65	89.2	90.25

B.4. Tableau récapitulatif de la cinétique d'adsorption de Zinc :

CA KOH

temps	0	10	15	20	25	30	60	90	120	150	180	210	240
R%	0	49	56.16	61	75.41	87.83	91.5	93.91	96.08	96.16	96.25	96.33	96.5

CAL

temps	0	10	15	20	25	30	60	90	120	150	180	210	240
R%	0	57.25	63.05	67.15	70	72.75	74.55	77.2	78.35	79	82.4	84.25	85.5

CA HNO₃

temps	0	10	15	20	25	30	60	90	120	150	180	210	240
-------	---	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----

R%	0	46.5	56.41	56.83	58.5	59.33	65.75	66.58	68.08	70.5	73	73.5	73.75
----	---	------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	------	----	------	-------

ANNEXE C

C.1. Tableaux récapitulatifs de l'isotherme d'adsorption :

/Cadmium :

CA KOH

C_i (mg/l)	10	20	40	50	80	100	120	140
C_e (mg/l)	0.1	0.3	1.3	1.4	4.5	15.7	24.5	39.7
Q_e (mg/g)	10	19.9	38.7	48.6	75.5	85.3	95.5	100.3

CA L

C_i (mg/l)	10	20	40	50	80	100	120	140
C_e (mg/l)	0.5	0.7	3.7	9.25	21.3	29.6	39.9	53.37
Q_e (mg/g)	9.5	19.3	36.3	40.05	58.7	70.4	80.1	86.63

CA HNO₃

C_i (mg/l)	10	20	40	50	80	100	120	140
C_e (mg/l)	0.94	2	5.03	9	26	34	44.4	56.2
Q_e (mg/g)	8.3	18	29.1	30.7	42.3	53.4	75.6	83.8

/Zinc :

CA KOH

C_i (mg/l)	10	20	40	50	80	100	120	140
C_e (mg/l)	0.21	0.42	3.1	4.5	15	21.3	29.9	41.1
Q_e (mg/g)	9.79	19.58	36.9	45.5	65	78.7	90.1	98.9

CA L

C_i (mg/l)	10	20	40	50	80	100	120	140
C_e (mg/l)	0.67	2.8	3.7	5.8	18.1	30.9	45	58
Q_e (mg/g)	9.33	17.2	36.3	44.2	61.9	69.1	75	82

CA HNO₃

C_i (mg/l)	10	20	40	50	80	100	120	140
C_e (mg/l)	0.95	3.3	4.5	8.7	26.1	39	50.3	61.3
Q_e (mg/g)	9.05	16.7	35.5	41.3	53.9	61	69.7	78.7

C.2. Tableaux récapitulatifs de linéarité de Langmuir :

/Cadmium :

CA KOH

$1/C_e$ (l/mg)	10	3.3333	0.7692	0.7142	0.2222	0.06369	0.0408	0.0251
$1/Q_e$ (g/mg)	0.1	0.0502	0.0258	0.0205	0.0132	0.0118	0.0104	0.0099

CA L

1/C _e (l/mg)	2	1.4285	0.2702	0.1005	0.0469	0.0337	0.02506	0.01873
1/Q _e (g/mg)	0.1052	0.0518	0.0275	0.0249	0.017	0.0142	0.0124	0.0115

CA HNO₃

1/C _e (l/mg)	1.06382	0.5	0.1988	0.1111	0.0384	0.0294	0.0225	0.0177
1/Q _e (g/mg)	0.1204	0.0555	0.0343	0.0325	0.0236	0.0187	0.0132	0.0119

/Zinc :

CA KOH

1/C _e (l/mg)	4.7619	2.3809	0.3225	0.2222	0.0666	0.0469	0.0334	0.0243
1/Q _e (g/mg)	0.1021	0.051	0.0271	0.0219	0.0153	0.0127	0.011	0.01

CA L

1/C _e (l/mg)	1.4925	0.3571	0.2702	0.1724	0.0552	0.0323	0.0222	0.0172
1/Q _e (g/mg)	0.1071	0.0581	0.0275	0.0226	0.0161	0.0144	0.0133	0.0121

CA HNO₃

1/C _e (l/mg)	1.0526	0.303	0.2222	0.1149	0.0383	0.256	0.0198	0.0163
1/Q _e (g/mg)	0.1104	0.0598	0.0281	0.0242	0.0185	0.0163	0.0143	0.0127

C.3. Tableaux représentatifs de linéarité de Freundlich :

/Cadmium :

CA KOH

Ln C _e	-2.302	-1.203	0.262	0.336	1.504	2.753	3.198	3.681
Ln Q _e	2.302	2.99	3.655	3.883	4.324	4.434	4.559	4.608

CA L

Ln C _e	-0.693	-0.356	1.308	2.297	3.058	3.387	3.686	3.977
Ln Q _e	2.251	2.96	3.591	3.69	4.072	4.254	4.383	4.461

CA HNO₃

Ln C _e	-0.061	0.693	1.615	2.197	3.258	3.526	3.793	4.028
Ln Q _e	2.116	2.89	3.37	3.424	3.744	3.977	4.325	4.428

/Zinc :

CA KOH

Ln C _e	-1.56	-0.867	1.131	1.504	2.708	3.058	3.397	3.716
-------------------	-------	--------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Ln Q _e								
-------------------	--	--	--	--	--	--	--	--

CA L

Ln C _e	-0.4	1.029	1.308	1.757	2.895	3.43	3.806	4.06
Ln Q _e	2.233	2.844	3.591	3.788	4.125	4.235	4.317	4.406

CA HNO₃

Ln C _e	-0.051	1.193	1.504	2.163	3.261	3.663	3.918	4.115
Ln Q _e	2.202	2.815	3.569	3.72	3.987	4.11	4.244	4.365

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

CA L : Charbon actif lavé.

CA HNO₃ : Charbon actif commercial traité à l'acide nitrique à 5N.

CA KOH : Charbon actif commercial traité à la potasse à 5N.

PZC : Point de charge nulle.

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

Sommaire

Introduction générale	1
<u>Chapitre I : Charbon actif</u>	
I.1. Introduction	2
I.2. Définition de charbon actif	3
I.3. Structure chimique du charbon actif	4
I.3.1. Microstructures du charbon actif	4
I.3.2. Les fonctions de surfaces	5
I.3.2.1. Caractère acide d'un charbon actif	5
I.3.2.2. Caractère basique d'un charbon actif	5
I.4. Préparation du charbon actif	6
I.4.1. Choix du matériau d'origine	6
I.4.2. Carbonisation	6
I.4.3. Activation	6
I.5. Propriété de charbon actif	7
I.5.1. Le volume poreux et la taille des pores	7
I.5.2. La surface spécifique	7
I.5.3. La taille des grains	8
I.5.4. La dureté	8
I.6. Domaine utilisation du charbon actif	8
I.6.1. Filtration	8
I.6.2. Chimie	8
I.6.3. Industrie	9
I.6.4. Médecine	9
I.6.5. Agroalimentaire	9
I.7. Modification du charbon actif	10
I.7.1. L'oxydation	10

I.7.2. L'halogénéation	11
I.7.3. Le greffage des chaînes alkyles courtes	11
I.8. Régénération du charbon actif	11
I.8.1. Régénération chimique	11
I.8.2. Régénération thermique	11
I.8.3. Régénération à la vapeur	12
I.8.4. Régénération biologique	12

Chapitre II : Adsorption

II.1. Introduction	13
II.2. Définition de l'adsorption	13
II.3. Type d'adsorption	14
II.3.1. L'adsorption physique	14
II.3.2. L'adsorption chimique	14
II.4. Les différents types d'adsorbants	14
II.5. Isotherme d'adsorption	15
II.5.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption	16
II.5.2. Modèles mathématique en corps pur	16
II.5.2.1. Isotherme de type 1 : modèle de Langmuir	16
II.5.2.2. Isotherme de type 2 : modèle de Freundlich	17
II.5.3. Classification des isothermes d'adsorption	18
II.5.3.1. Classification de Giles et ses collaborateurs	18
II.6. Cinétique d'adsorption	20
II.7. Application et utilisations de l'adsorption	20
II.8. Facteurs influençant l'adsorption	21

Chapitre III : Les métaux lourds

III.1. Les métaux lourds	22
III.1.1 Généralités	22
III.1.2 Source d'émission	22
III.1.3 Les rejets des métaux lourds dans l'eau	22
III.1.4 La toxicité par les métaux lourds	23
III.1.4. a. Le zinc	24
III.1.4. b. Le cadmium	27

Chapitre IV : Matériels et Méthodes expérimentales

IV.1. Modification des charbons actifs	32
IV.1.1. Lavage	32
IV.1.2. Le traitement acide ou basique	32
IV.2. Caractérisation physicochimique des charbons actifs	33
IV.2.1. Analyse physicochimique par voie de titrage	33
IV.2.1.1. Titrage de Boehm	33
IV.2.1.1.1. Définition et concept	33
IV.2.1.1.2. Mise en œuvre	33
IV.2.1.2. Les titrages de masse	33
IV.2.1.2.1. Principe	33
IV.2.1.2.2. Mise en œuvre	34
IV.2.2. Analyse des groupements fonctionnels de surface par infrarouge	34
IV.2.2.1. Définition et concept	34
IV.2.2.2. Mise en œuvre	36
IV.3. Application à l'adsorption	36
IV.3.1. L'absorption atomique	36
IV.3.1.1. Principe de la méthode	36

IV.3.1.2. Appareillage	36
IV.3.1.3. Principe de fonctionnement de l'appareil	37
IV.3.1.4. Protocole du dosage	37
IV.3.2. Cinétique d'adsorption	38
IV.3.2.1. Mode opératoire	38
IV.3.3. Détermination des isothermes d'adsorption	38
IV.3.3.1. Mode opératoire	38
IV.3.3.2. Calcul des quantités adsorbées	39

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Caractérisation physicochimique des charbons actifs	40
V.1.1. Titrage de Boehm	40
V.1.2. Titrage de masse	41
V.1.3. Analyse fonctionnelle par FTIR	42
V.2. Application de l'adsorption	46
V.2.1. La courbe d'étalonnage	46
V.2.2. Cinétique d'adsorption	47
V.2.2.1. Etude de l'influence de certains paramètres :	47
V.2.2.1.1. Effet du pH	47
V.2.2.1.2. Effet de concentration initiale	49
V.2.2.1.3. Effet du temps d'agitation	51
V.2.3. Isotherme d'adsorption	53
V.2.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption	54

Conclusion générale

63

Références bibliographique

Annexes

Sommaire

Introduction
Générale

Chapitre I
Charbon Actif

Chapitre II
Adsorption

Chapitre III

Les métaux lourds

Chapitre IV

*Matériels et méthodes
expérimentales*

Chapitre V
Résultats
Et
Discussions

Conclusion Générale

Annexes

- [1] Yehaskel, Alber. Activated carbon ; « Manufacture and regeneration » ; New Jersey (USA) ; (1978) ; p :329.
- [2] W.J. Masschelein ; « Processus unitaires du traitement de l'eau potable » ; Ed. cebedoc ; Liège. (1996).
- [3] G. Moulard ; « Capacité d'adsorption du charbon actif à basse température » ; American laboratory recherche ; Avril(2006) ; p :26.
- [4] www.atout-guadeloupe.com/le-charbon-actif-n-est-pas-dangereux!_a591.html-70k.
- [5] [http://Fr.aquabase.org/articles/html.PHP3/charbon actif comment- marche:346.html](http://Fr.aquabase.org/articles/html.PHP3/charbon%20actif%20comment%20marche:346.html).
- [6] R.C. Bansal; « active carbon » Macel Dekker ; Inc (1988) ; New York; p: 9.
- [7] A. Dabrowski; P. Podkościelny; Z. Hubricki; M. Barczak; « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review chemosphere, 58;(2005); pp:1049-1070.
- [8] R.D. Vidic; M.T. Suidan; R.C. Brenner; « Oxidative coupling of phenols on activated carbon: impact on adsorption equilibrium, environ »; Sci. technol; 27;(1993); pp:2079-2085.
- [9] C.A. Leon; J.M. Solar; V. Calemna; L.R. Radovic; « Evidence for the protonation of basal plane site on carbon »; carbon; 30;(5); (1992); pp:797-811.
- [10] F. Villacanas; M.F.R. Ppereina; J.J.M. Orfao; J.L. Figueiredo; « Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons »; J. Colloid interface Sci ; 293;(2006); pp: 128-136.
- [11] P. M. Alvarey; J.F. Garcia-araya; F.J. Masa; F. Medina; « ozonation of activated carbons: effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions »; J. Colloid interface Sci; 283. (2005); pp: 503-512.
- [12] A.A.M. Daifullah. B.S. Girgis ; « Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX »; Colloids Surf. A; 214 ; (2003); pp: 181-193.
- [13] M. Franz; H.A. Arafat; N.G. Pinto; « effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon »; carbon; 38 ; (2000); pp: 1807- 1819.

- [14] L.Li; P.A.Quinlivan; D.R.U.Knappe; «effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution»; carbon ; 40;(2002);pp:2085-2100.
- [15] D.M.Neverskaia; E.Castellejos-Lopez; A.Guerrero-Ruiz; V.Munoz; «Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol-aniline mixture from water»;carbon; 42; (2004); pp: 653-665.
- [16] I.I.Salame; T.J.Bandos; « Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons »;J.Colloid interface Sci; 264; (2003); pp: 307-312.
- [17] C.Moreno-Castilla; «Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials »; carbon; 42; (2004);pp: 83-94.
- [18] T.Nimali; « Role des charbons actifs dans les reactions d'oxydation par le dioxygène: application à l'oxydation de divers acides carboxyliques »; Thèse de l'université pierre et marie curie ; paris VI (france) ; (1996).
- [19] V.Boonamnuayvitaya ; C.Chaiya ; W.Tanthapanichakoon ; «The preparation and characterization of activated carbon from coffee residue »; J. Chem;Eng;Japan; 37 (12), (2004);pp:1504-1512.
- [20] S. Rio; C.Faur-Brasquet; L. Le coq, P. Le Cloirec ; « Structure characterization and adsorption properties of pyrolyzed sewage sludge » Environ; Sci ; Technol; 39; (2005); pp: 4249-4257.
- [21] A.Colin-Cruz; C.Barrera-Diaz; M.C.M. Jimenez Maleon ; Cheick Fall ; «activated carbon from sewage suldges »; 4 th European congress of chemical engineering ECCE 4; Grannada (Spain) ; (2003) ;pp: 21-25 September.
- [22] Carmen Monole Creanga; « Procédé AD-OX d'élimination des polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) » ; Thèse pour obtenir le titre de Docteur de l'institut national polytechnique de toulouse ; (2007).
- [23] <http://www.Culture Science-Chimie.ENS.Fr/ dossiers trans-versaux-EEDP-traitement.COV Sol micropor.html>.
- [24] M.Mansour ; W.Setofe ; « Préparation de charbon actif à partir des noyaux d'olives, application à l'adsorption des polluants organiques » ; PFE ; Université de Blida ; (2005).

- [25] [http://Fr.Wikipedia.Org/Wiki/charbon active//](http://Fr.Wikipedia.Org/Wiki/charbon%20actif//).
- [26] N. Bouchnafa-Saib; P. Grange;P.Verhasselt; F.Adoun; V.Dubois; «Effects of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene »; Sci-Tech;Appliedcatalysis A: general 286;(2005).
- [27] Benrabah; A.Benyahia; «Effet du traitement oxydant des charbons actifs sur l'adsorption du cadmium » ; PFE ; Université de Blida ; (2007).
- [28] N.Bouchenafa ; « Préparation de charbon actif à partir de noyaux de dattes ; caractérisation et application comme support catalytique au palladium dans la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène en phase liquide » ; thèse de doctorat ; USTHB ; Septembre (2005).
- [29] B.R.Puri; O.P.Mahajan and D.D.J.Singh;Indian Chem, SOC ; 38 :943 ; (1961).
- [30] B.R.Puri; and R.C.Bansal; Indian J; Chem; 5;381; (1967).
- [31] R.C.Bansal; T.L.Dhani and S.Parkash; carbon; 18:395; (1980).
- [32] E.Papirer; R.Lacroix and J.B.Donnet; carbon; 34(12) ; (1996) ; p : 1521.
- [33] J.B.Donnet ;R.C.Bansal and M.J.Wang ; carbon black ; Marcel Dekker ;New York ; (1993) ; p : 89 ; ISBN0-8247-8975-X.
- [34] k.Khaled. M.Metidji ; « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir des déchets de café » ; PFE ; Université de blida ; (2002).
- [35] <http://www.lenntech.com/Fan/.C/.Axis/Régénération> de charbon actif.
- [36] P.Lecroirec ; « Elimination des polluants organiques de l'eau au moyen de biltres biologiques à charbon actif » ; mémoire d'ingénieur ; Université de Rennes ; Mai (1983).
- [37] SAVENKO,P, chimie colloïdale, (1974).
- [38] <http://www.Lentech.com/Fran%E7ais/adsorption.html>.
- [39] Marie Chaudé Dubois Clohad. « Dispersants en milieu organique, synthèse et étude physicochimique de dispersant pour carburants et lubrifiants » thèse de doctorat ; Université Pierre et Marie Curie ; (Paris) Novembre (1998).

- [40] C.E. Chitour. « Physicochimie des surfaces ; les interfaces gaz-solide et liquide-solide ».OPU Alger (1992).
- [41] L.Labid. « Application d'un procédé d'adsorption pour l'élimination du zinc et nickel » ; mémoire de PFE ; Université de Blida (1999).
- [42] DO, D.D. « Adsorption analysis: Equilibrium and kinetics » series on chemical Engineering; Imperial college press vol.2; (1989).
- [43] Moreno-Castilla, C.,Rivera-Utrilla,J., (1995).
- [44] N.Kalaa, K.Markantia.« Préparation de charbon actif à partir des noyaux des dates algérienne: application à l'adsorption du cadmium/etude comparative avec l'autre type de charbon » ; PFE ; Université de Blida ; (1999).
- [45] Ciles.C.H, Pdsilva.A.A et Easton.a.j ; « Colloid » ; V.47 ; (1974) ;PP.775-765.
- [46] Le Cloriec.P ; « les composés organiques COV » ; (1998).
- [47] M.Houari ; « Adsorption de certains composés organiques secondaire de désinfection sur bentonites pontées modifiées », mémoire de magistère Université de Blida ; (1998).
- [48] O.Houhari ;C.Tifahi ; « etude systématique de l'oxydation à l'air du DRACO G60/Application aux polluants organiques » ; PFE ; Université de blida ; (2002).
- [49] Maurice BERNARD, Cours de chimie minérale, 2ème édition DUNOD Paris 1994
- [50] Duverneuil, B.Fnouille et C.Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Edition LVOISIER 19997
- [51] M. CRINE _ traitement des eaux chargées en métaux lourds' Situation actuelle et perspective de développement. Comm. N° 23 au Congrès « Industrie et Environnement » Liège, 6-7.2.1992.
- [52] Deborah CHAPMAN' Water quality assessments' E et FNSPON second édition.1996 (UNESCO/WHO/UNEP)
- [53] Robert R. Lavwerys –Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles 4ème édition. Masson Paris 2003
- [54] John EMSLEY _Les éléments chimiques' 2ème édition POLYTECH 1993

- [55] HEBERT C.D., ELWELL M.R., TRAVLOS G.S., FITZ C.J., BUCHER J.R –Subchronic toxicity of cupric sulfate administered in drinking water and feed to rats and mice. *Fund. Appl. Toxicol.*, 21, 461, 1993
- [56] HOSOVSKI E., VIAKOVIC A., SUNDERIC D.J.-Kidney injuries due to inhalation of copper dust and fumes- Abstracts 23rd, International Congress on Occupational Health- Montréal, 1990
- [57] HARRY P., CAUBET A., DURAND G., MATHIEU C., MARIONNEAU J., MAURAS Y., ALLAIN P.- Intoxications aiguës par inhalation de chlorures de Zinc et d'aluminium (12 observations). *J.Toxicol. Clin .Exper.* 9,359, 1989
- [58] PRASADA.S.- Essentiality and toxicity of Zinc - *scand.J.Work.Env.Health*, 19, Suppl.1, 134,1993
- [59] RIIHIMAKI V.- Cadmium, occurrence and effects - *Work. Environ. Health*, 9, 91, 1972
- [60] STAESSEN J., BUCHET J.P., LAUWERYS R., ROELS H., THIJS L., FAGARD R.- Environmental cadmium pollution and public health, the Belgian experience- *Arch. Public Health* 53,9,1995
- [61] I.LANGMUIR. « The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum »; *J.Am. chem., Soc.* 40, (1918); pp: 1361-1370.
- [62] H.B.BOEHM and M.voll.*Carbon* 8; (1970); p: 227.
- [63] J.M.OREILLY, R.A.MOSHER.*Carbon* 21; 47; (1983).
- [64] F. RSITANI ETA,« Infrared analysis of carbon blacks »; Annunziata, Messina, Italy, (1996).
- [65] http://www.biophy_research.com/pdf/ftir.
- [66] VERHASSELT. «Modification d'un catalyseur et de son support; caractérisation physico-chimique» ; mémoire d'ingénieur ; institut de Meurice ; juin ; (1996).
- [67] PINTA MAIRICE _Spectroscopie d'absorption atomique_ Vol 2 Edition Masson 1971.
- [68] PINTA MAURICE _Spectroscopie d'absorption atomique _Technique de l'ingénieur_ p2825, 1985.

[69] AustraPrashantSrivastava a,*, Balwant Singh a, Michael Angove b _Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite‘ Journal of Colloid and Interface Science 290 (2005) 28–38.

[70] K. ARUN, BHATTCHRYA et C. VENKOBCHR _ Removal of Cadmium (II) by low cost adsorbents‘ Environment Engineerig, Vol. 110, N°1 February, 1984.

[71] W.Stumm, _Chemistry of the solid-water interface‘ Johnwiiley ET Sons ? NewYork, 1992,pp 21-34, 229-232.

[72] K.Anoop Krishnan, T.S.Anirudhan _Removal of Cadmium(II) from aqueous solutions b steam-activedsulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith : kinetics and equilibrium studies‘ department ofchemistry, university of Kerala, Water SA, 29(2) 2003.

L'objectif principal de ce présent travail étant de tester la capacité et l'efficacité du charbon commercial et de mettre en évidence l'effet de la modification de sa surface sur la dépollution des eaux chargées en polluants métalliques.

A l'issue de ce travail, nous pouvons conclure que :

La modification de charbon actif commercial à un effet sur ses propriétés acido-basiques et sa structure chimique. Un traitement oxydant à l'acide nitrique améliore l'acidité de surface du charbon, par contre un traitement à la potasse neutralise certains sites acides oxydants déjà existants. Ainsi, le titrage de Boehm a montré que le charbon actif traité par le KOH jouit d'une acidité minimale soit 157.14 meq/100g.

L'étude de la cinétique d'adsorption des deux polluants métalliques sur les trois charbons actifs a montré que le CA KOH et le CA L sont les adsorbants les plus efficaces pour l'élimination des polluants en particulier pour le Cadmium qui montre plus d'affinité.

Pour les conditions opératoires suivantes : une concentration de 20mg/l ; une température de 25°C ; un rapport de 0.05g d'adsorbant/50ml de la solution ; $pH_{initial} \approx 6$, ont permis d'aboutir au meilleur rendement d'adsorption du Cd (99.2%) et du Zn (96.5%) sur le CA KOH. Le classement des performances des charbons actifs est comme suit :

CA KOH > CA L > CA HNO₃

Enfin, nous suggérons pour la suite de ce travail, d'étudier les points suivants :

- ✓ Analyses physico-chimique de surface plus approfondies tels que : la spectroscopie des photons électrons (XPS), la microscopie électronique (MEB) et mesure de la surface spécifique (BET).
- ✓ Etude de l'effet de certains paramètres pouvant influencer sur le phénomène d'adsorption tels que : la granulométrie, la température, la quantité d'adsorbant, la vitesse d'agitation, la présence d'autres polluants en solution, la comparaison avec d'autres adsorbants.
- ✓ Etude de l'adsorption des polluants organiques sur les charbons traités.