

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Seddik
Ben YahiaJljel



Faculté des sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté pour l'obtention de **Master**

Filière : Sciences et Génie de l'Environnement

Option : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

***Dépollution de l'eau par
adsorption sur le charbon actif***

Membres de jury :

- Dr. Zoubida SFAKSY
- Dr. Karima ROUIBAH

Encadré par :

Dr. Farida BOUREMMAD

Réalisé par :

- ❖ Nedjmeddine MEZERREG

Juin 2018

I.4.2.5	Toxicité des colorants	8
Chapitre II : Adsorption et adsorbants		
II.1	Généralités	10
II.2	Types d'adsorption	10
II.2.1	Adsorption chimique	10
II.2.2	Adsorption physique	10
II.3	Description du mécanisme d'adsorption	10
II.4	Modèles cinétiques d'adsorption	11
II.5	Classification des isothermes d'adsorption	12
II.6	Equilibre d'adsorption	13
II.6.1	Isotherme de Langmuir	13
II.6.2	Isotherme de Freundlich	14
II.6.3	Isotherme de B.E.T	14
II.7	Facteurs influençant l'adsorption	14
II.8	Les adsorbants	15
II.9	Généralités sur le Charbon actif	15
II.9.1	Origine	15
II.9.2	Propriétés physique du Charbon actif	15
II.9.3	Utilisation du Charbon actif	16
II.9.4	Types du Charbon actif	16
Chapitre III : Partie expérimentale		
III.1	Introduction	18
III.2	Préparation du Charbon actif à partir d'épis de maïs	18
III.3	Condition de l'adsorption	19

Remerciements

Je remercie solennellement dieu le miséricordieux qui m'a donné la force de terminer ce Modest travail.

Un grand remerciement pour les membres de jury SfaKsy Zoubida et Rouibah Karima.

Je remercie chaleureusement mon encadreur Bouremmad Farida pour son aide et bienveillance.

Je remercie mes parents d'avoir toujours été le soutien le plus important dans mes études.

Mes frères et ma sœur qui ont toujours été à mes cotes et je remercie spécialement ma cousine M.SALHI pour son soutien.

Sommaire

N°	Titre	Page
Introduction générale		
Chapitre I : Pollution de l'eau		1
I.1	Généralités	2
I.2	Pollution de l'eau	2
I.3	Sources de la pollution de l'eau	2
I.3.1	Source urbaine	2
I.3.2	Source industrielle	2
I.3.3	Source agricole	3
I.3.4	Source naturelle	3
I.3.5	Source microbiologique	3
I.4	Principaux types de polluants	4
I.4.1	Les métaux lourds	4
I.4.1.1	Généralités	4
I.4.1.2	Les métaux dans l'environnement	5
I.4.2	Les colorants	6
I.4.2.1	Généralités	6
I.4.2.2	Impacts environnementaux	6
I.4.2.3	Utilisation et application des colorants	6
I.4.2.4	Classification des colorants	7
I.4.2.4.1	Colorants solubles dans l'eau	7
I.4.2.4.2	Colorants insolubles dans l'eau	8

III.3.1	Effet de la concentration initiale et la détermination du temps d'équilibre	19
III.3.2	Effet de la quantité du Charbon actif	20
III.3.3	Effet du pH	20
III.3.4	Effet de la température	20
III.3.5	Isothermes d'adsorption	21
III.4	Résultats et discussion	21
III.4.1	Caractérisation du CA	21
III.4.1.1	Microscopie électronique à balayage	21
III.4.1.2	Surface spécifique	21
III.4.1.3	Le pH du point de charge zéro	22
III.4.1.4	Spectroscopie IR (FTIR)	22
III.4.2	Etude de l'élimination des polluants par le Charbon actif	23
III.4.2.1	Elimination des métaux lourds	23
III.4.2.1.1	Effet de la concentration initiale	23
III.4.2.1.2	Effet du pH	26
III.4.2.1.3	Effet de la quantité du Charbon actif	26
III.4.2.1.4	Isothermes d'adsorption	27
III.4.2.1.5	Etude thermodynamique	29
III.4.2.2	Elimination des colorants	31
III.4.2.2.1	Effet de la concentration initiale	31
III.4.2.2.2	Effet du pH	34
III.4.2.2.3	Effet de la quantité du Charbon actif	35
III.4.2.2.4	Isothermes d'adsorption	35

III.4.2.2.5	Etude thermodynamique	37
III.5	Conclusion	39
	Conclusion générale	40

Liste des tableaux

N°	Intitulé	Page
Tableau III.1	Paramètres du modèle cinétique pseudo-premier-ordre.	24
Tableau III.2	comparaison des constantes des modèles cinétiques de pseudo second-ordre et valeurs de q_e théoriques et expérimentales obtenues pour les deux métaux.	25
Tableau III.3	les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption	29
Tableau III.4	Paramètres du modèle thermodynamique	31
Tableau III.5	comparaison des constantes des modèles cinétiques de pseudo second-ordre et valeurs de q_e théoriques et expérimentales obtenues	34
Tableau III.6	Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Freundlich des deux colorants sur le CA à température ambiante	38
Tableau III.7	Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du BM et RC sur le CA	39

Liste des figures

N°	Figure	Page
Figure I.1	Structure chimique du Rouge Congo	7
Figure I.2	Structure chimique du bleu de méthylène	8
Figure II.1	Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide	11
Figure II.2	Classes des isothermes d'après Gilles et Coll	12
Figure II.3	Le charbon actif en poudre	16
Figure II.4	Le charbon actif en grain	17
Figure III.1	Organigramme de préparation du charbon actif issu de l'épi de maïs	18
Figure III.2	Image MEB du charbon actif préparée	21
Figure III.3	pH du point de charge zéro PH_{PZC}	22
Figure III.4	Spectres de FTIR de charbon actif	22
Figure III.5	Cinétique de l'adsorption du Nickel (a) et chrome (b) a différent concentration initial	23
Figure III.6	Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de Nickel (a) et du Chrome (b)	24
Figure III.7	Cinétique d'adsorption de pseudo second-ordre de Nickel (a) et du Chrome (b)	25
Figure III.8	Effet du pH sur l'adsorption du Nickel (a) et du Chrome (b)	26
Figure III.9	Taux d'adsorption de Nickel (a) et de Chrome (b) en fonction de masse de CA.	26
Figure III.10	Isotherme d'adsorption du nickel (a) et du chrome (b) sur le charbon actif.	27
Figure III.11	Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du Nickel (a) et le Chrome (b)	28

Figure III.12	Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme de Nickel(a) et du Chrome (b)	28
Figure III.13	Taux d'adsorption du Nickel (a) et du Chrome (b) en fonction de la température	30
Figure III.14	Représentation de l'équation de Van'tHoff pour le nickel (a) et du chrome (b)	30
Figure III.15	Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du RC (a) et du BM (b) sur le CA	32
Figure III.16	cinétique de pseudo-premier-ordre pour l'adsorption du RC (a) et pour l'adsorption du BM (b)	33
Figure III.17	cinétique de pseudo-deuxième-ordre pour l'adsorption du RC (a) et pour l'adsorption du BM (b)	33
Figure III.18	Influence du pH sur l'adsorption du RC (a) et du BM (b) sur le CA	35
Figure III.19	L'effet de masse du CA sur L'adsorption de RC(a) et du BM (b)	36
Figure III.20	Isotherme d'adsorption du RC (a) et du BM (b)	36
Figure III.21	Isotherme de Langmuir pour RC (a) et pour BM(b)	37
Figure III.22	Isotherme de Freundlich pour RC (a) et pour le BM (b)	37
Figure III.23	effet de la thermodynamique de l'adsorption du RC sur le CA	39
Figure III.24	effet de la thermodynamique de l'adsorption du BM sur Ca	39

Liste des abréviations

Q	capacité d'adsorption du solide.
Cr	Chrome
Ni	Nickel
RC	Rouge Congo
BM	Bleu de méthylène
pH	Potentiel d'hydrogène
k_1	la constante de vitesse du processus d'adsorption du pseudo premier ordre.
k_2	la constante de vitesse du processus d'adsorption selon le pseudo second ordre.
Q_{\max}	capacité d'adsorption maximale.
C_e	concentration du soluté en solution à l'équilibre.
B	constante relative à l'énergie d'adsorption.
N	Constante du modèle de Freundlich liée à l'intensité d'adsorption.
A	absorbance.
C	concentration.
FT-IR	Transformée de Fourier- infra rouge.
λ	Longueur d'onde.
Q_e	la capacité d'adsorption du colorant sur le support à l'équilibre .
k_L	la constante de vitesse du processus d'adsorption selon le modèle de Langmuir.
min	minute.
IR	Infra rouge.

Introduction

Introduction générale

La pollution de l'eau a pris une grande part des préoccupations environnementales, du fait que les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités sont devenus de plus en plus importants.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des polluants, l'adsorption sur des solides poreux est l'une des techniques la plus répandue. Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles. Ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants, est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse, entre autres l'épi de maïs, au vu de sa teneur élevée en carbone peut être utilisé comme précurseur pour la production de charbon actif. Ce dernier faisant l'objet de notre présente étude et qui consiste à utiliser un adsorbant naturel, biodégradable à base d'épi de maïs dans un procédé physico-chimique d'adsorption pour le traitement de deux colorants organiques que nous avons choisis (bleu de méthylène et le rouge Congo) et de deux métaux lourds (Nickel et Chrome).

Le premier chapitre de ce travail présente une étude bibliographique relative à la pollution de l'eau, les différents polluants qui seront étudiés au cours de ce travail. Nous présenterons aussi dans le deuxième chapitre la description du phénomène d'adsorption et d'adsorbant qui sera utilisé « le charbon actif ».

L'étude expérimentale de l'adsorption des polluants choisis sur le charbon actif synthétisé à partir d'épi maïs sera l'objet du troisième chapitre et porte sur une étude comparative entre deux métaux et deux colorants l'un cationique et l'autre anionique.

Nous avons également étudié la cinétique et les isothermes d'adsorption ainsi que l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme la température, la masse de l'adsorbant et la concentration du milieu.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

Chapitre I

Chapitre I: Pollution de l'eau

I.1.Généralités

L'eau est une substance unique, parce qu'elle peut se renouveler et se nettoyer elle-même naturellement, en permettant à des polluants de se précipiter (par le procédé de sédimentation) ou décomposition, ou par la dilution des polluants au point où ils ne sont pas présents à des concentrations dangereuses. Mais, ce procédé naturel prend du temps, et devient difficile quand des quantités excessives de contaminants dangereux sont ajoutées à l'eau. L'évolution de la vie a fait que les humains sont en train d'utiliser de plus en plus de polluants qui contaminent les sources d'eau. La liste des polluants est longue et les signes de la pollution de l'eau nous entourent [1].

I.2. Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune ; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel.

La pollution des eaux est provoquée par le rejet d'eau salie par nos activités domestiques (lavages et nettoyages divers, etc.) mais également par les diverses activités industrielles et agricoles, nécessaires pour nous fournir les aliments et les biens dont nous avons besoin [2].

I.3.Sources de la pollution de l'eau

I.3.1. Source urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères).

Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [2].

I.3.2. Source industrielle

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels.

Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple: la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, des ateliers, les filtrations, les distillations, etc.

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité). La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/L [2].

I.3.3. Source agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et des pesticides répandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas des cours d'eau. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés [2].

I.3.4. Source naturelle

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO_2 qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule H_2CO_3 . On comprend ainsi qu'une concentration de CO_2 dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [2].

I.3.5. Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [2].

par l'ensemble des activités humaines est en augmentation constante. La prise de conscience du problème des polluants minéraux dans les eaux destinées à la consommation humaine a conduit les pouvoirs publics à mettre en place des législations de plus en plus sévères vis-à-vis des rejets d'origines diverses (industrielles, urbaines ou agricoles). Ces polluants minéraux sont essentiellement les métaux lourds dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une réelle toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal. Pour répondre à ce problème, diverses techniques de dépollution ont été mises en œuvre. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, l'échange d'ions et l'adsorption. De nombreux chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou synthétique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds à partir des solutions aqueuses. L'essentiel de cette section vise à définir les principes physico-chimiques déterminant les capacités de fixation des polluants par des matériaux naturels et synthétiques [4].

- **Le Nickel**

Le nickel est un métal lourd, de symbole chimique Ni, de numéro atomique 28 et de masse atomique 58,69, le nickel qui fait partie des "métaux de transition" est classé comme le 23^{ème} plus abondant élément dans la croûte terrestre, avec une concentration d'environ 75mg/Kg. De très petites quantités se trouvent dans les roches sédimentaires comme le grès; par contre des grandes quantités se trouvent dans le basalte (160mg/Kg) et les durites (2000mg/Kg).

Le nickel est utilisé dans une grande diversité d'applications grâce à son inoxydabilité, sa grande résistance à un vaste régime de température, son beau poli et ses qualités comme élément d'alliage [5].

- **Le Chrome**

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis.

Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition. Sa température de fusion est située à 1875 °C [6].

I.4.2. Les colorants

I.4.2.1. Généralités

Colorants, composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation.

Les colorants sont différents des pigments, composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leur application sur les surfaces. Les pigments sont en effet insolubles dans le milieu où ils sont appliqués [7].

I.4.2.2. Impacts environnementaux

Plusieurs colorants sont visibles dans l'eau même à des très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg.L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [8]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [9].

I.4.2.3. Utilisation et application

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%
- Papier : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3% Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois et la photographie [9].

I.4.2.4. Classification des colorants

Les colorants dans ce cas sont utilisés pour colorer les substances à structure fibreuse (textile) de manière durable; plusieurs milliers de matières colorantes et un certain nombre de procédés de teinture ont été développés [10].

On peut classer succinctement les colorants de la manière suivante:

I.4.2.4.1. Colorants solubles dans l'eau

a- Les colorants acides

Ce sont des colorants, dans la molécule desquels figure le groupement (COOH) ou (SO₃H) qui sont à caractère acide, ce type de colorant présente une forte affinité pour les fonctions basiques disponibles sur les fibres protéiniques (la laine et la soie) et sur les polyamides [7].

• Le rouge Congo

Le rouge de Congo (RC), un colorant anionique (acide) faisant partie de la classe des azoïques, de formule brute chimique C₃H₂₂N₆O₆S₂Na₂, de masse molaire 696,7 g.mol⁻¹. La formule structurale de la molécule est portée dans la figure I.1. Son utilisation dans l'industrie chimique est multiple. Une étude de son spectre UV visible à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 750 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre type UV-1601 Shimadzu, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance, $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$ [11].

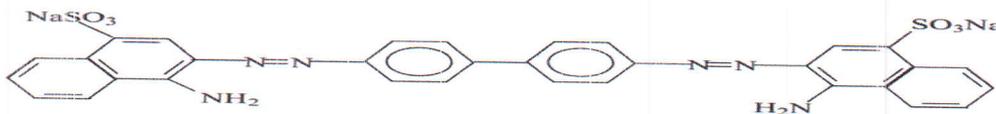


Figure I.1 : Structure chimique du Rouge Congo

b- Les colorants directs

Ils sont aussi à caractère acide toute fois, leurs fixation sur la fibre n'a pas un caractère chimique comme dans le cas précédent[10].

c- Les colorants basiques

Ce sont des corps qui portent des fonctions basiques susceptibles de réagir avec les fonctions acides portées par certaines fibres comme les fibres animales et les acryliques [7].

- **Le bleu de méthylène**

BM Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$ et sa masse molaire est de 319,85 g/mol. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [12-13]. Ce colorant est choisi comme modèle Représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique est représentée sur la figure I.2.

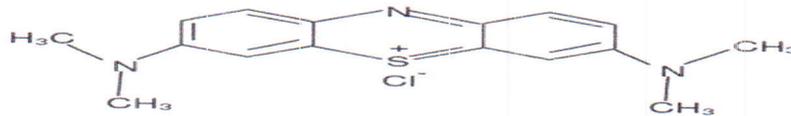


Figure I.2 : Structure chimique du bleu de méthylène

d- Les colorants métallifères

Dans ce cas l'élément métallique est inclus dans la molécule de colorant, qui est par lui-même un complexe [7].

e- Les colorants réactifs

Ce sont des corps qui possèdent la propriété de se combiner par réaction chimique avec certains groupements d'atomes tels que (-OH) ou (-NH₂). Il se forme alors de véritables liaisons chimiques, ce qui assure à ces colorants une excellente solidité [7].

I.4.2.4.2. Les colorants insolubles dans l'eau

a- Les colorants de cuve

Ce sont des colorants solubles en milieu réducteur, on les appelle ainsi car, en terme métier, cette solution réductrice est appelée cuve. Ils se régénèrent sous l'action d'un oxydant. Ils permettent de teindre les fibres cellulosiques et ils donnent des teintures très solides [7].

b - Les colorants pigmentaires

La distinction entre colorant et pigment réside dans le fait que le colorant est vraiment adsorbé par le matériau à colorer, tandis que le pigment est appliqué sur sa surface (les pigments sont des produits insolubles dans l'eau) [7].

I.4.2.5. Toxicité des colorants

Depuis la moitié du dix-neuvième siècle les chercheurs ont synthétisé des milliers de colorants correspondants à la teinte des différentes fibres, mais parallèlement à cette

recherche, les toxicologues ont voulu vérifier les effets physiologiques et surtout toxiques de ces colorants de synthèse.

Les expériences réalisées sur des animaux ont révélé que certains colorants sont toxiques. C'est la raison pour laquelle les pouvoirs publics ont interdit l'utilisation de certains colorants.

Actuellement de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par : **[7-10]**

- Action du vent (poussière en été),
- Infiltration des colorants dans les nappes phréatiques,
- Introduction dans les différentes chaînes alimentaires (végétaux, animaux).

L'accumulation des doses des colorants sur certains sites de l'organisme provoque des cancers. Les amines aromatiques dérivant des hydrocarbures, servent à la fabrication des colorants employés dans l'industrie textile. Elles sont cancérigènes et comprennent une série de composés qui jouent un rôle important dans l'apparition de maladies professionnelles tel que le cancer de la vessie **[7]**.

Chapitre II

Chapitre II : Adsorption et adsorbants

II.1. Généralités

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces mais on cherche à l'exploiter en employant des solides à porosité élevée.

Nous limiterons cette étude à l'adsorption solide/liquide, car elle concerne notre travail. Le support solide est l'adsorbant, tandis que le composé fixé est appelé adsorbât. L'interaction entre l'adsorbât et l'adsorbant met en jeu des forces de natures différentes de type physique et/ou chimique [14].

II.2. Types d'adsorption

Selon les énergies de liaison mises en jeu, l'adsorption est divisée en deux types :

II.2.1. Adsorption chimique(ou chimisorption)

Elle correspond à la création de véritables liaisons chimiques par le transfert électronique entre les molécules de l'interface des deux phases. Ces liaisons sont de type covalent, mais elles peuvent être légèrement polarisées. Les énergies mises en jeu sont plus grandes que dans le cas de physio sorption. Ce type d'adsorption spécifique n'apparaît le plus souvent qu'à des températures assez élevées et ne devient réversible qu'à des températures encore plus élevées[15].

II.2.2. Adsorption physique(ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, Dans la physio sorption, il n'y a pas de transfert d'électrons. Elle n'est pas spécifique et peut être multicouche. L'adsorption physique est généralement réversible car l'énergie mise en cause est faible, (de l'ordre de quelques kilocalories par mole). Les forces impliquées sont des forces d'attraction de type VAN DER WALLS [15].

II.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure III-15 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [16].

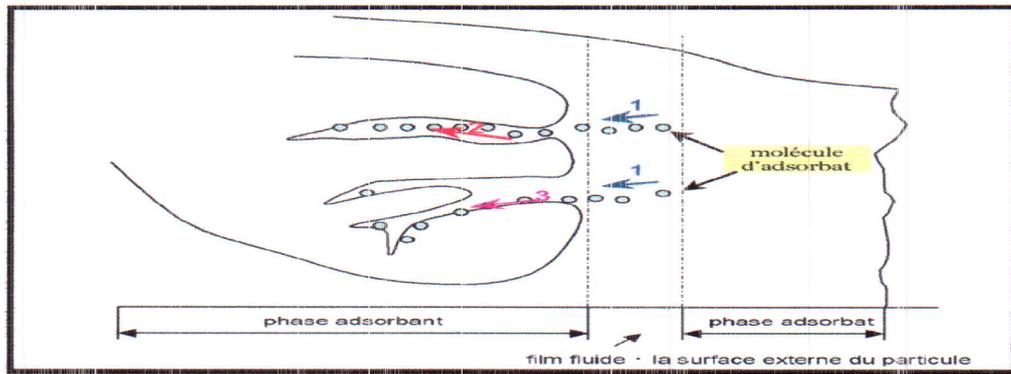


Figure II.1: Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface [17].

L'adsorption se produit principalement en trois étapes :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (Molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [18].

II.4. Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique peut être présentée par différents modèles

a- Equation de pseudo 1^{er} ordre (Lagergren) :

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (1)$$

q_e et q_t : capacités d'adsorption à l'équilibre et au temps t (mg/g)

k_1 : constante d'adsorption du pseudo 1^{er} ordre (min⁻¹)

En intégrant et en linéarisant l'équation (1), on retombe sur l'équation (2) qui permet d'obtenir k_1 et q_e . Pour la linéarisation, il faut prendre $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps [19].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (2)$$

b- Equation de pseudo 2^{ème} ordre (Ho et al.) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$



k_2 : constante d'adsorption du pseudo 2^{ème} ordre ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

En intégrant et en linéarisant l'équation (3) on retombe sur l'équation (4) qui permet d'obtenir k_2 et q_e . Pour la linéarisation, il faut prendre t/q_t en fonction du temps [19].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot (q_e^2)} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

II.5. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (sigmoïde), L (Langmuir), H (haute affinité) et C (partition constante). La figure II.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes selon la classification de Gilles et Coll.

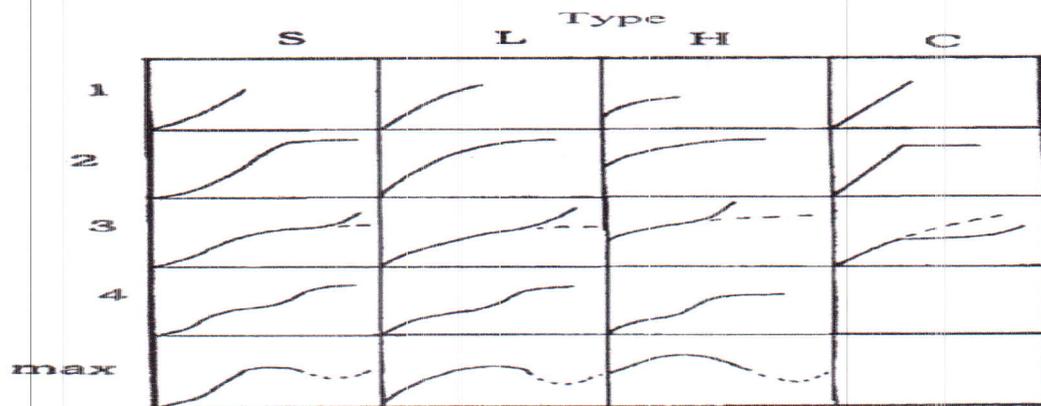


Figure II.2 : Classes des isothermes d'après Gilles et Coll [20].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [21]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la Surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption

A chaque classe on donne une explication.

- Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

- Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

- **Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

- **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

II.6. Equilibre d'adsorption

Pour décrire les performances d'un système adsorbât/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante. Il s'agit d'isotherme d'adsorption. Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre C_e . Les trois isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer-Emmett-Teller(BET) [22].

II.6.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'équation de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur des sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Elle est applicable à l'adsorption mono moléculaire et s'exprime par :

$$q = \frac{X}{m} = q_m \times \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (5)$$

Où :

q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (**mg/g**).

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

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (**mg/l**).

b : constante de Langmuir.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée permet de déduire la capacité ultime q_m et la constante de dissociation K_d égale à $1/b$ [22].

II.6.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante :

$$q = K \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

K, n : constantes expérimentales qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

Cette isotherme est une isotherme empirique qui, contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites [23].

II.6.3. Isotherme de B.E.T

L'isotherme de B.E.T, proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous

- a- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- b- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- c- Chaque site est indépendant des sites voisins
- d- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécule, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes [22].

L'équation de l'isotherme d'adsorption de B.E.T est la suivante :

$$q = \frac{A \cdot C_e \cdot q_m}{(C_s - C_e) \times [1 + (A - 1) \cdot \frac{C_e}{C_s}]} \quad (7)$$

Où :

q_m : capacité ultime d'adsorption (**mg/g**).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (**mg/l**).

C_s : concentration de la matière dissoute à l'état de saturation (**mg/l**).

A : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

II.7. Facteurs influençant l'adsorption

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbât dépend d'un nombre important de paramètres dont les principaux sont:

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles....
- Les caractéristiques de l'adsorbât : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire...
- Les paramètres physiques : tels que la température et le pH qui ont une influence considérable sur le phénomène d'adsorption.

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales [23].

II.8. Les adsorbants

Plusieurs matériaux sont utilisés en traitement de l'eau : alumine (Al_2O_3), gel de silice, terre de Fuller, terre à diatomées, tamis moléculaire, résines à micropores, résines à micropores échangeuses d'ions, dioxyde de manganèse et même « floccs de sulfate d'aluminium » et silice activée. Cependant, plus que toutes ces matières, c'est le charbon actif qui est le plus adsorbant [24].

II.9. Généralité sur le charbon actif

Parmi les différentes formes de carbone il en existe seulement deux qui soient cristallines, le diamant et le graphite.

Les autres espèces noir de carbone, charbon actif et cokes, sont moins bien cristallisées et possèdent des propriétés adsorbants [25]. L'expression « charbon actif » désigne tout matériau carboné d'origine animale ou végétale ayant subi des traitements spéciaux (carbonisation, activation), sa surface interne peut atteindre 2000-4000 m^2/g [26].

II.9.1. Origine

D'origine organique ou minérale, il provient de diverses matières animales et végétales (Coque de noix de coco, tourbe, houille...), les charbons actifs issus de ces derniers produits sont les plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire. Pour des recherches spécifiques, on peut avoir recours à des produits carbonisables comme le sucre qui donne du charbon actif chimiquement pur [25].

II.9.2. Propriété physiques du charbon actif

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Ces pores sont caractérisés par leur volume poreux (cm^3/g), leur rayon ($^{\circ}A$) et leur surface (m^2/g).

Selon l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (the International Union of Pure and Applied Chemistry IUPAC) les pores des charbons actifs sont classés dans trois groupes, micropores (taille de pores < 2 nm), mésopores (2-50 nm) et macropores (>50 nm) [27].

II.9.3. Utilisation du charbon actif

L'utilisation du charbon actif est répartie en différents domaines comme :

- Traitement des eaux potables et résiduaires.
- Purification de produits industriels.
- Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.
- Le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.
- Les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.

Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie au traitement des eaux polluées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées [25].

II.9.4. Types du charbon actif

a) Charbon actif en poudre (CAP)

Le Charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau [28].



Figure II.3 : Le charbon actif en poudre

b) Charbon actif en grain (CAG)

L'utilisation du charbon actif en grain à l'échelle industrielle est plus fréquente que celle du charbon actif en poudre, malgré la bonne performance de ce dernier du point de vue cinétique d'adsorption. Il est utilisé pour l'élimination d'une partie des micropolluants qui résistent aux traitements physico-chimiques classiques [29].

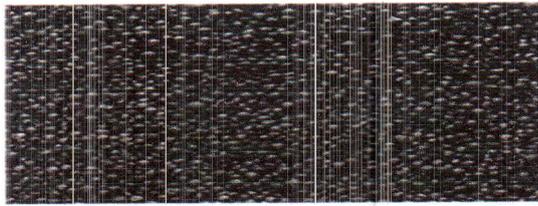


Figure II.4 : Le charbon actif en grain

c) charbon actif en extrudé

Le charbon extrudé est de forme cylindrique avec diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [5].

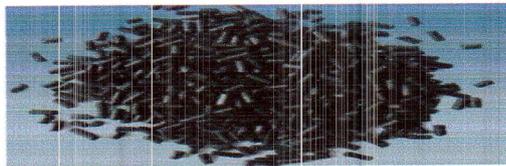


Figure II.5 : Le charbon actif en extrudé

Chapitre III

CHAPITRE III : Partie expérimentale

III.1. Introduction

Dans cette partie, seront d'abord présentées les méthodes de préparation et de caractérisation du matériau utilisé comme adsorbant en l'occurrence le charbon actif, on y décrira les protocoles opératoires des tests d'adsorption des différents polluants à savoir les deux polluants organiques, le bleu de méthylène qui est un colorant cationique et le rouge Congo, colorant anionique et les deux polluants inorganiques qui sont les métaux Cr^{6+} et Ni^{2+} . Par la suite les résultats seront présentés et discutés.

III.2. Préparation du charbon actif à partir d'épis de maïs

La matière première utilisée pour la fabrication de notre charbon actif (CA) est l'épis de maïs qui est un déchet naturel agricole, pour procéder à la préparation, on commence par sécher et broyer la matière première, une activation chimique à l'acide phosphorique H_3PO_4 pendant 2h à 80°C a été d'abord réalisée, elle est suivie par une activation physique qui consiste à un traitement thermique à 700°C du produit dans un four tubulaire sous un courant de vapeur d'eau pendant 2 heures.

Les principales étapes de fabrication de CA sont représentées par l'organigramme de la figure III.1.

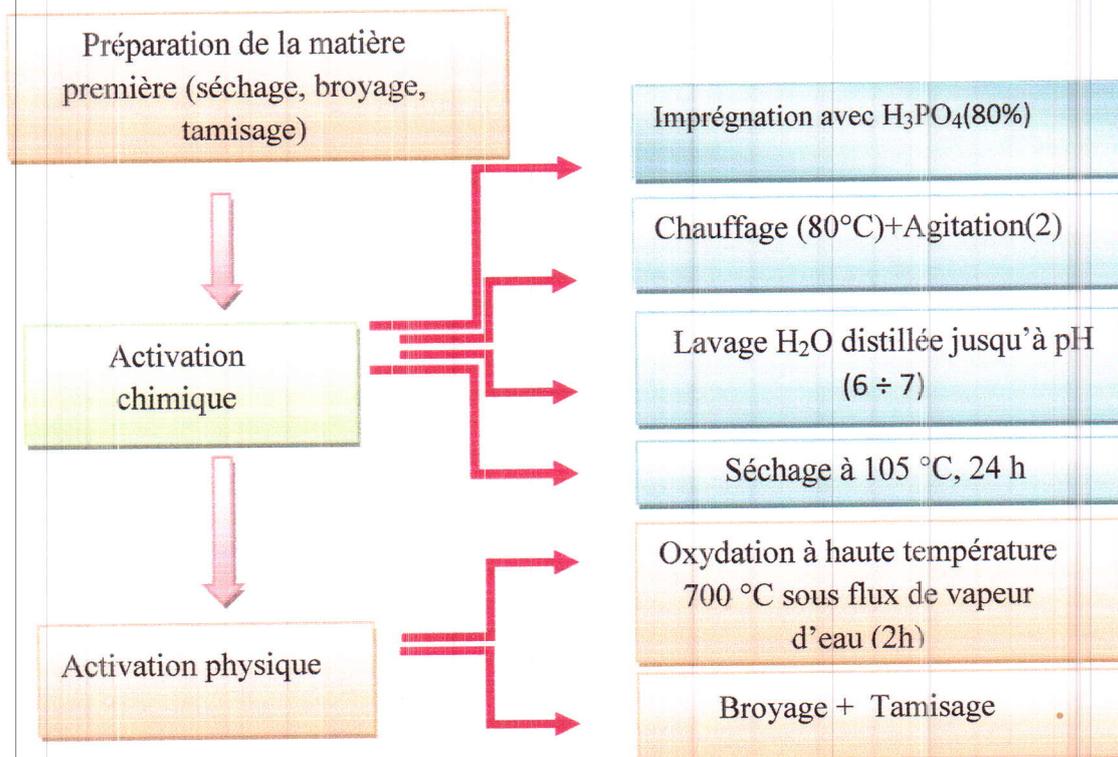


Figure III.1 : Organigramme de préparation du charbon actif issu de l'épi de maïs.

Le charbon actif préparé a été caractérisé par différentes méthodes physicochimiques, on a procédé à une caractérisation texturale au microscope électronique à balayage (MEB) qui est effectuée à l'université SABANCI en Turquie avec un microscope électronique à balayage JEOL JSM 7600LV et la détermination de la surface spécifique par la méthode de BET qui a été réalisée dans le laboratoire des matériaux en Turquie et une caractérisation chimique qui consiste en la détermination du pH à charge nulle et la détermination des liaisons existantes dans le CA par spectroscopie infrarouge. L'analyse par spectroscopie-infrarouge (en transmission) a été effectuée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type FTIR SCHIMADZU, utilisant une pastille de Chlorure de Potassium (KCl) dans un intervalle de nombre d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

III.3. Conditions de l'adsorption

Nous avons commencé par déterminer le temps d'équilibre en étudiant l'effet de la concentration initiale et des différents paramètres influençant sur l'adsorption des polluants (l'effet du pH et la quantité de l'adsorbant) sur le Charbon actif qui nous ont permis de déterminer les isothermes d'adsorption ainsi que l'étude thermodynamique.

III.3.1. Effet de la concentration initiale et la détermination du temps d'équilibre

L'adsorption des métaux lourds (Ni^{2+}), (Cr^{6+}) et les colorants (BM) et (RC) sur le CA a été effectuée en utilisant 0,5 g des échantillons du charbon actif préparé mis en suspension dans des solutions de 500 ml de chaque polluant de concentration initiale C_0 (10, 30, 100 mg/l) pour les métaux lourds et le Rouge Congo et (10, 20, 50 mg/l) pour le BM.

Les concentrations des métaux lourds résiduels C_t sont déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) de type SAA 400 Perkin Elmer, tant dis que les concentrations en colorants, sont déterminées par spectrophotométrie UV-*vis* type SCHIMADZU UV-1601.

Le pourcentage d'adsorption du colorant et sa quantité adsorbée par gramme de charbon actif q_t ont été calculés comme suit :

$$\text{Rendement d'adsorption } R \text{ en } \% . R = [100(C_0 - C_e)] / C_0 \quad (8)$$

$$\text{Quantité adsorbée : } q_t = [(C_0 - C_t) V] / m \quad (9)$$

Où :

C_0 : est la concentration initiale en colorant (mg/L),

C_t : est la concentration résiduelle en colorant (mg/L),

C_e : est la concentration du colorant à l'équilibre (mg/L),

V : est le volume de la solution (L) et m est la masse de l'adsorbant (g).

Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_{ads} = f(t)$.

III.3.2. Effet de la quantité de Charbon actif

Pour l'optimisation de la masse du charbon actif utilisée, on a introduit différentes masses (20, 30, 40, 50 et 60 mg) de ce charbon dans 50mL des solutions de nitrate de Nickel contenant les ions du Ni^{2+} , de dichromate de potassium contenant les ions du Cr^{6+} à concentration égale à 100 ppm, et dans une solution du Rouge Congo à concentration égale à 80 ppm, et une dernière solution du Bleu de Méthylène à concentration égale à 50 ppm. L'agitation est assurée durant 90, 120, 140 et 80min (temps d'équilibre) pour le Nickel, le chrome, le RC et Le BM respectivement à la température ambiante. Aucun ajustement de pH n'a été fait.

III.3.3. Effet du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption. Ce paramètre agit à la fois sur la solubilité et sur l'état d'ionisation de l'adsorbant. Pour l'optimisation du pH, une masse de charbon actif (0,05g) a été introduite dans un volume (50mL) des solutions de nitrate de Nickel contenant les ions du Ni^{2+} , de dichromate de potassium contenant les ions du Cr^{6+} à concentration égale à 100 ppm, et solution du Rouge Congo à concentration égale à 80 ppm, et une dernière solution du Bleu de Méthylène à concentration égale à 50 ppm. L'adsorption a été effectuée à différentes valeurs de pH (3, 5, 7, 10 et 12) pendant le temps d'équilibre. Aucun ajustement de la masse n'a été fait.

III.3.4. Effet de la température

Dans le but d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption des ions de plomb, nous avons mélangé une masse de 0,5g de charbon actif avec un volume de 50mL dans des solutions de nitrate de Nickel contenant les ions du Ni^{2+} , de dichromate de potassium contenant les ions du Cr^{6+} à concentration égale à 100 ppm, et solution du Rouge Congo à concentration égale à 80 ppm, et une dernière solution du Bleu de Méthylène à concentration égale à 50 ppm. L'adsorption est déroulée dans des températures variées; 20°C, 30°C, 40 °C et 50 °C; pendant le temps d'équilibre, de plus elle est effectuée à pH naturel des solutions.

III.3.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, elles ont permis de calculer la capacités maximales de l'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées on agitant une masse de l'adsorbant CA 0,06 g dans des différentes solutions polluées de volume 50 ml et de concentrations initiales C_0 (10, 20, 30, 60, 100, 150, 200, 250) pour les métaux lourds à pH neutre, (10, 20, 30, 50, 70, 100, 140, 180) à pH acide égale à 5 pour le RC et (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50) à pH basique égale à 10.

III.4. Résultats et discussions

III.4.1. Caractérisation du Charbon actif

Le Charbon actif obtenu a été caractérisé par différentes méthodes physicochimiques :

III.4.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La méthode de caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB nous permet de regarder la morphologie de la surface du Charbon actif.

On observe sur les images de la Figure III.2 une porosité très développée sur toute la surface de l'échantillon ce qui donne une surface spécifique importante.

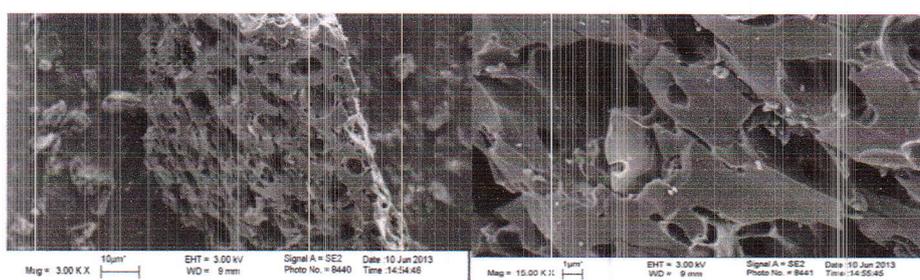


Figure III.2 : Image MEB du charbon actif préparée

III.4.1.2. Surface spécifique

La détermination de la surface spécifique par la méthode de BET a donné une valeur de $S_S = 460 \text{ m}^2/\text{g}$, On remarque que le charbon actif présente une bonne surface spécifique.

III.4.1.3. Le point de charge zéro PH_{PZC}

La nature de charbon actif peut être acide, neutre ou basique selon le PH_{PZC} , celui-ci dépend aussi de l'origine du précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou physique), le PH_{PZC} est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels.

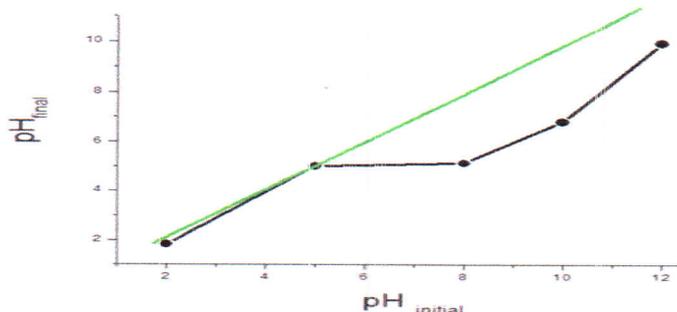


Figure III.3 : pH du point de charge zéro PH_{PZC}

D'après ces résultats on remarque un PH_{PZC} égale à 5,035, donc le charbon actif préparé dans cette étude à un caractère acide.

Le pH de la solution est de 4,60 inférieur à PH_{PZC} montre que le charbon actif aura une surface chargée positivement ce qui favorise l'adsorption des espèces anioniques.

Sachant que si le pH de la solution est inférieur au PH_{PZC} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, donc le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement.

III.4.1.4. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Le spectre Infrarouge du CA est représenté sur la Figure III.4.

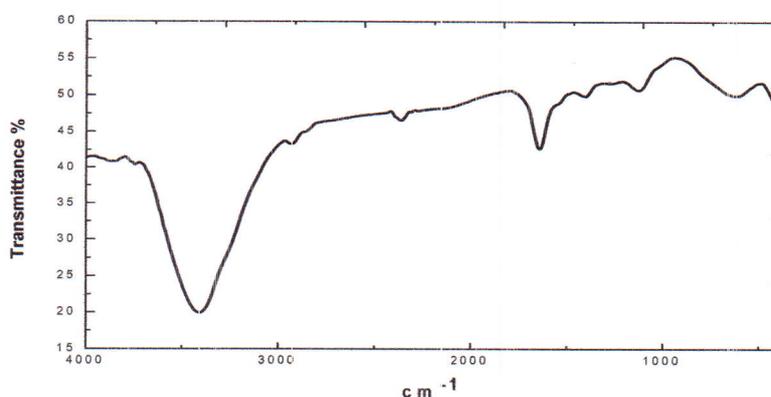


Figure III.4 : Spectres de FTIR de charbon actif

Sur ce spectre on remarque une bande d'absorption à 3422 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles, des bandes d'absorption apparaissent à 2922 et 2855 cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation des C–H aliphatiques. La bande large à 600 cm^{-1} est due au mode de déformation hors du plan de C–H dans des cycles aromatiques. La bande située à 1640 cm^{-1} est habituellement attribuée aux vibrations d'élongation de C=O des acides carboxyliques. Le spectre montre également une bande à 1420 cm^{-1} due aux vibrations des liaisons C=C dans les cycles aromatiques. le spectre montre aussi une petite bande dans la région spectrale entre 1200 et 1072 cm^{-1} avec un maximum à 1150 communément décrite dans les carbones oxydés, et elle a été attribuée à l'élongation de C–O des acides carboxyliques. L'existence de toutes ces liaisons rend le charbon actif intéressant pour des applications dans les phénomènes de surface telle que l'adsorption.

III.4.2. Etude de l'élimination des polluants par le CA

III.4.2.1. Elimination des métaux lourds

III.4.2.1.1. Effet de la concentration initiale

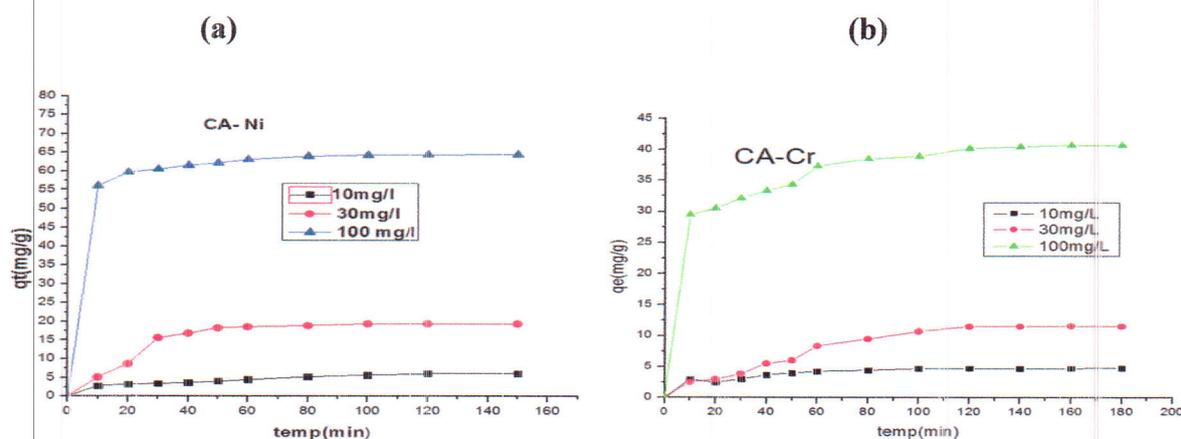


Figure III.5 : Cinétique de l'adsorption du Nickel (a) et chrome (b) a différentes concentrations initiales

Nous observons que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation dans l'adsorption des deux métaux. Cette étude montre que la quantité adsorbée des deux métaux est meilleure pour la forte concentration initiale de 100 mg/L .

Nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 80 min pour les trois concentrations initiales dans le cas de Nickel et au bout de 120 min pour les trois concentrations initiales dans le cas de chrome, Ceci indique que la vitesse d'adsorption est très lente. Les quantités maximales adsorbées a l'équilibre pour le Nickel sont 65 mg/g pour 100 mg/L , 18 mg/g pour 20 mg/L et 5 mg/g et 10 mg/L

et pour les quantités maximales adsorbées a l'équilibre pour le Chrome sont 45mg /g pour 100mg/L, 10mg/g pour 20mg/L et 5mg /g et pour 10mg/L.

Pour étudier la cinétique d'adsorption des métaux lourds Ni et Cr on applique des modèles cinétiques.

a. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

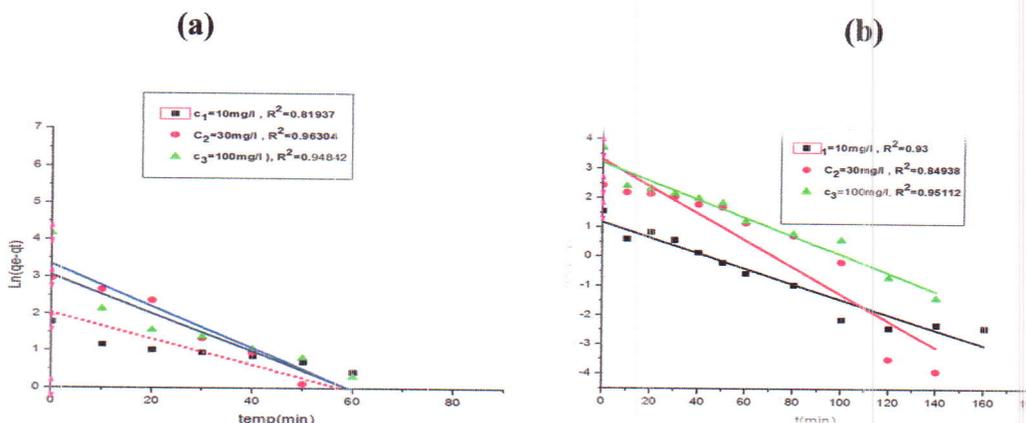


Figure III.6 : Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de Nickel (a) et du Chrome (b)

Tableau III.1 : Paramètres du modèle cinétique pseudo-premier-ordre

			Pseudo premier ordre		
			Fit linéaire		
	q_e (mg/g)	C (mg/l)	K_1	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
Charbon actif					
Nickel	6,06	10	0.0352	7.6280	0.81937
	19,37	30	0.0515	21.0689	0.96304
	64,52	100	0.0566	28.219	0,94842
Chrome	4,78	10	0.0261	3.20	0.93000
	11,52	30	0.0458	27.35	0.84938
	40,75	100	0.0312	24.77	0,95112

b. Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre

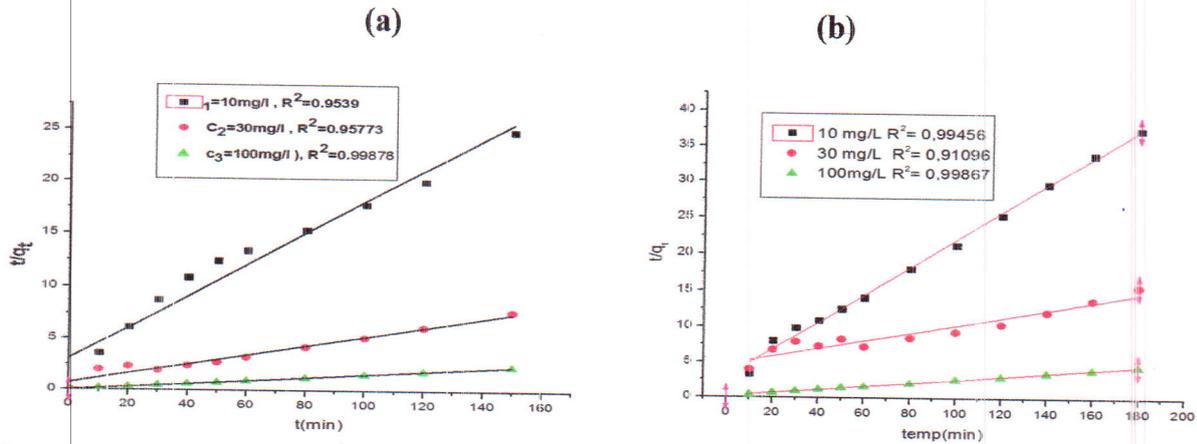


Figure III.7 : Cinétique d'adsorption de pseudo second-ordre de Nickel (a) et du Chrome (b)

Tableau III.2 : comparaison des constantes des modèles cinétiques de pseudo second-ordre et valeurs de q_e théoriques et expérimentales obtenues pour les deux métaux.

		Pseudo second ordre			
		Fit linéaire			
	q_e (mg/g)	C (mg/L)	K_2 (g/mg.min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
Charbon actif					
Nickel	6,06	10	0.0072	6.64	0.95
	19,37	30	0.002856	22.02	0.95
	64,52	100	0.009487	65.18	0,99875
Chrome	4,78	10	0.0118	5.26	0.9456
	11,52	30	0.00063	18.228	0.91096
	40,75	100	0.0026	42.844	0,998

Le modèle cinétique de 1^{er} ordre est moins appliquées que la cinétique de deuxième ordre pour les métaux avec des valeurs de coefficient de corrélation égal à $R^2=0.819$ pour 10mg/l ; $R^2=0.96304$ pour 30mg/l et $R^2=0.9482$ pour 100mg/l pour le nickel et des valeurs de coefficient de corrélation égal à $R^2=0.93$ pour 10mg/l ; $R^2=0.84938$ pour 30mg/l et $R^2=0.95112$ pour 100mg/l.

Comme il est montré l'application du modèle de pseudo second-ordre conduit à une coefficient de régression bien meilleur égal à 0,99875 pour une concentration initiale de 100 mg/l et 0.95 pour les deux autre concentration (10mg /l et 30mg/l) du nickel et 0.91096 et 0.9456 pour les deux autres concentrations (30mg /l et 10mg/l) du chrome. On peut en déduire donc que le modèle de pseudo second ordre est plus fiable et celui qui décrit mieux le processus d'adsorption du nickel et du Chrome sur le charbon actif.

III.4.2.1.2. Effet du pH

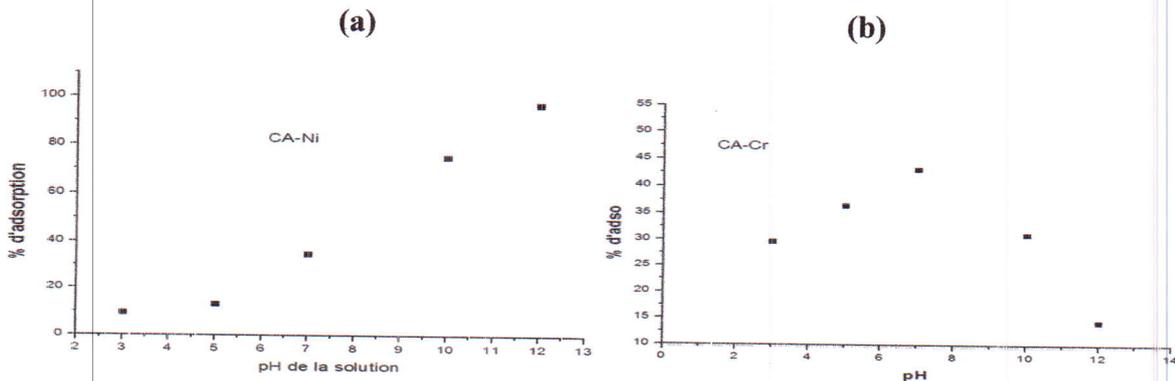


Figure III.8 : Effet du pH sur l'adsorption du Nickel (a) et du Chrome (b)

Le pH est un facteur très important pour l'adsorption, il représente un paramètre agissant grandement sur la capacité d'adsorption.

On remarque qu'au début, le taux d'adsorption du nickel augmente avec l'augmentation de pH, et que le taux d'adsorption du chrome augmente avec l'augmentation de pH à pH acide jusqu'à ou le pH=7. Puis il y'a une diminution de taux d'adsorption si la valeur de pH augmente (pH basique).

III.4.2.1.3. Effet de la quantité de CA

L'effet de la masse de charbon actif sur l'adsorption du nickel est représenté par la Figure III.9.

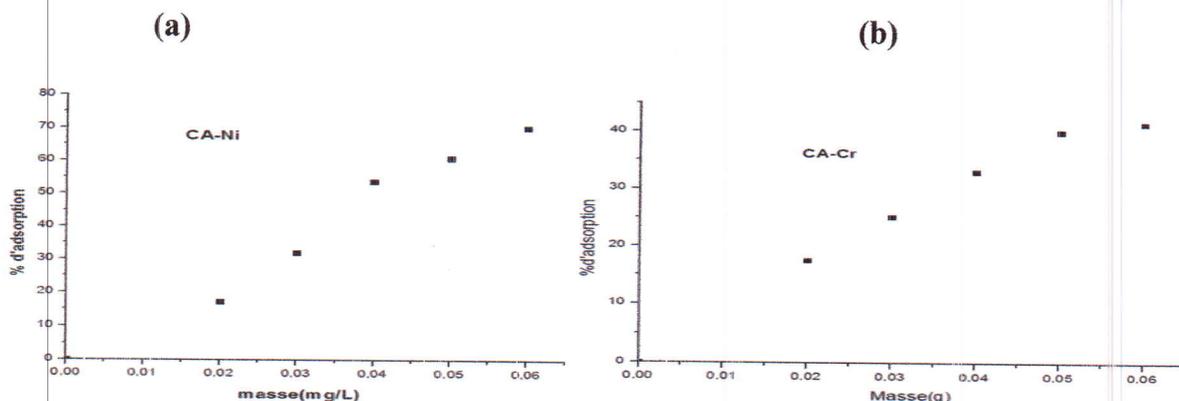


Figure III.9 : Taux d'adsorption de Nickel (a) et de Chrome (b) en fonction de masse de CA.

Nous pouvons constater que le pourcentage d'élimination des deux métaux augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente.

Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant, augmente le nombre de sites et par conséquent l'augmentation du taux d'élimination du métal adsorbé. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, la quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) diminue.

III.4.2.1.4. L'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé. Il est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption, Il fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbé et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption, il permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche, interaction latérale entre molécules ou non.

Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption mesurées à température de 20°C est représentée sur la Figure III.10.

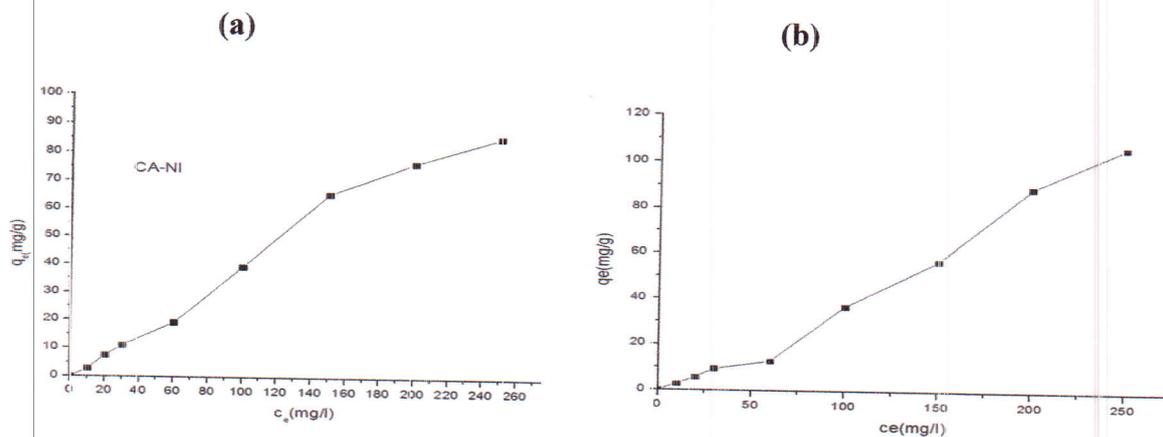


Figure III.10 : Isotherme d'adsorption du nickel (a) et du chrome (b) sur le charbon actif.

D'après la figure III.10 la forme de ces isothermes montre qu'elles sont de type S selon la classification de Giles, la concavité tournée vers le haut aux faibles concentrations indique la formation des multicouches et l'existence des interactions fortes entre les molécules du soluté comparées aux interactions entre molécules du soluté et adsorbant. De plus la courbe montre que la quantité adsorbée croît rapidement pour se stabiliser à une quantité maximale de l'adsorption.

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat.

Afin de déterminer le mécanisme de l'adsorption de Ni et Cr sur le CA nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations de deux modèles les plus couramment employés, les modèles de Langmuir et Freundlich. Les paramètres pour ces deux modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations d'isotherme. Les paramètres et le coefficient de corrélation (R^2) sont récapitulés dans le tableau III.3.

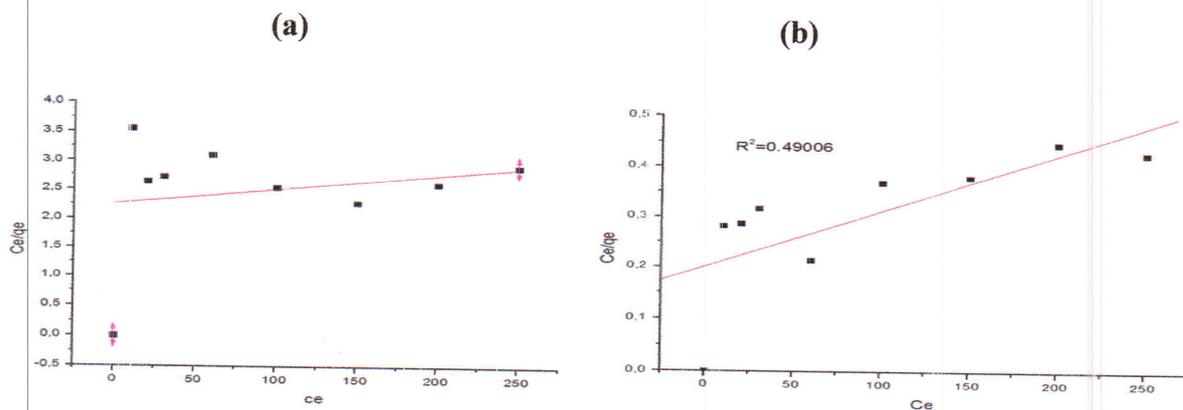


Figure III.11 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du Nickel (a) et le Chrome (b)

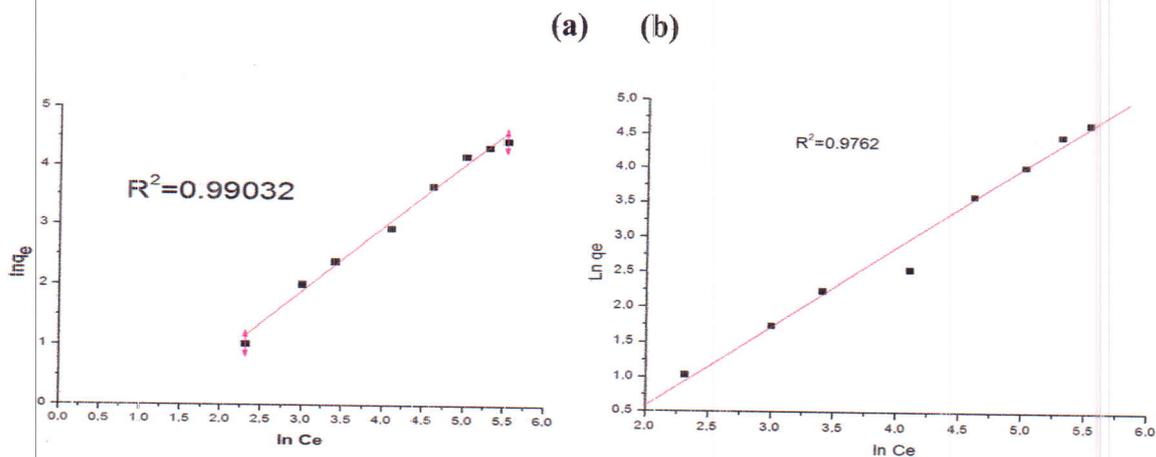


Figure III.12 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme de Nickel(a) et du Chrome (b)

Tableau III.3 : les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption

Nickel		Chrome
Langmuir		
Q_{max}	64,52%	40,75%
K_L	13	101.66
R^2	-0,08553	0.49006
Freundlich		
n_f	0.82525	0.669476
K_f	1.42765	0.18027
R^2	0.99032	0.9762

D'après les figures III.11, III.12 et le tableau III.3 le modèle linéaire de Freundlich est le modèle le plus crédible qui décrit le mieux nos résultats expérimentaux.

Le modèle de Freundlich montre aussi que les surfaces de nos échantillons sont hétérogènes. Ceci justifie l'hypothèse de l'existence de différents types de site d'adsorption d'énergie différente.

La constante "n" donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. $n=0.669476$ et $n= 0.82525$ pour le Chrome et Nickel respectivement ($0,5 < n < 1$) alors que l'adsorption est modérée.

III.4.2.1.5. Etude thermodynamique

Pour étudier l'influence de la température sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées à différentes températures (20, 30,40 et 50°C). Les résultats sont représentés sur la Figure III.13.

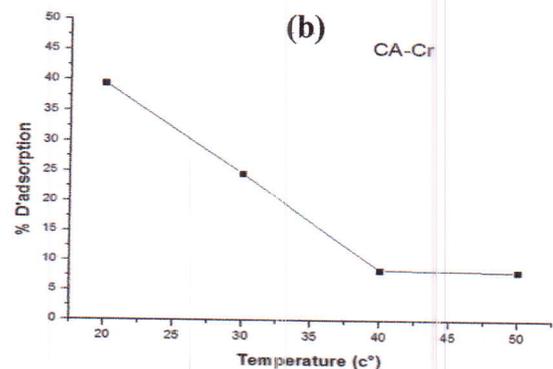
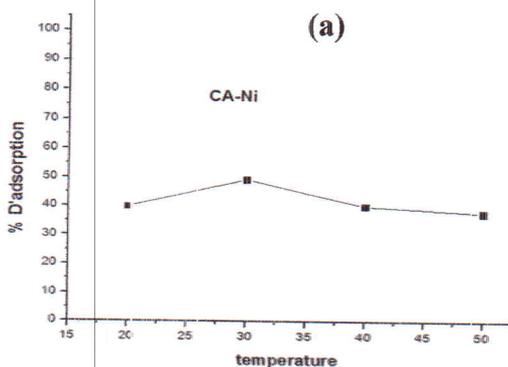


Figure III.13 : Taux d'adsorption du Nickel (a) et du Chrome (b) en fonction de la température

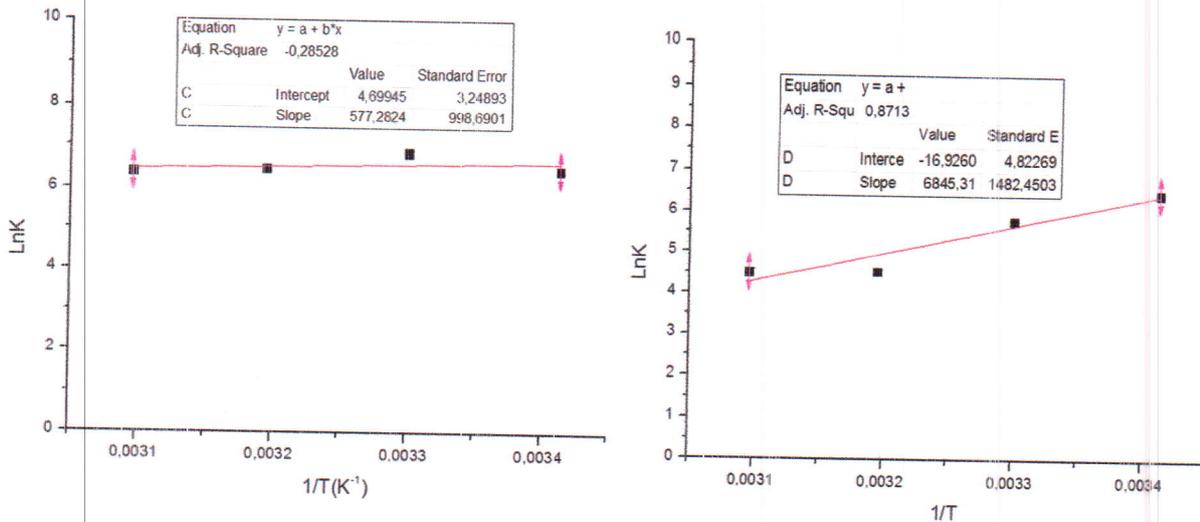


Figure III.14 : Représentation de l'équation de Van'tHoff pour le Nickel (a) et le Chrome (b)

A partir du graphe $\text{Ln}k = f(1/T)$, on trouve une droite de pente $-\Delta H^\circ / R$.

L'évolution de $\text{Ln}k$ en fonction de $1/T$ (Figure III.14) nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives aux systèmes adsorbant/adsorbat étudiés.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

Tableau III.4 : Paramètres du modèle thermodynamique

		Nickel			Chrome		
Adsorbant	T(C°)	ΔG° (kJ/ mole)	ΔH° (KJ/ mole)	ΔS° (J/ mole. K)	ΔG° (KJ/ mole)	ΔH° (KJ/ mole)	ΔS° (J/ mole. K)
CA	20	-59.418	-47.99	39.07	-15.690	-56,911	-140,67
	30	-59.808			-14.280		
	40	-60.190			-12.880		
	50	-60.580			-11.470		

D'après les résultats que nous avons obtenus dans le Tableau, nous constatons que pour toutes les températures utilisées, les valeurs de l'énergie libre sont négatives dans tous les cas. Ceci indique que l'adsorption des deux métaux chrome et nickel spontanée quel que soit la température, L'enthalpie est négative, ce qui implique que le processus de l'adsorption est exothermique. Pour le

Ni le ΔS° est positive cela veut dire que ces ions restent moins ordonnées sur l'interface solide/solution au cours de processus d'adsorption (le désordre augmente en phase adsorbée).

III.4.2.2. Elimination des colorants

III.4.2.2.1. Effet de la concentration initiale

Les résultats obtenus pour les deux colorants BM et RC sont présentés sur les

Figures.III.15.

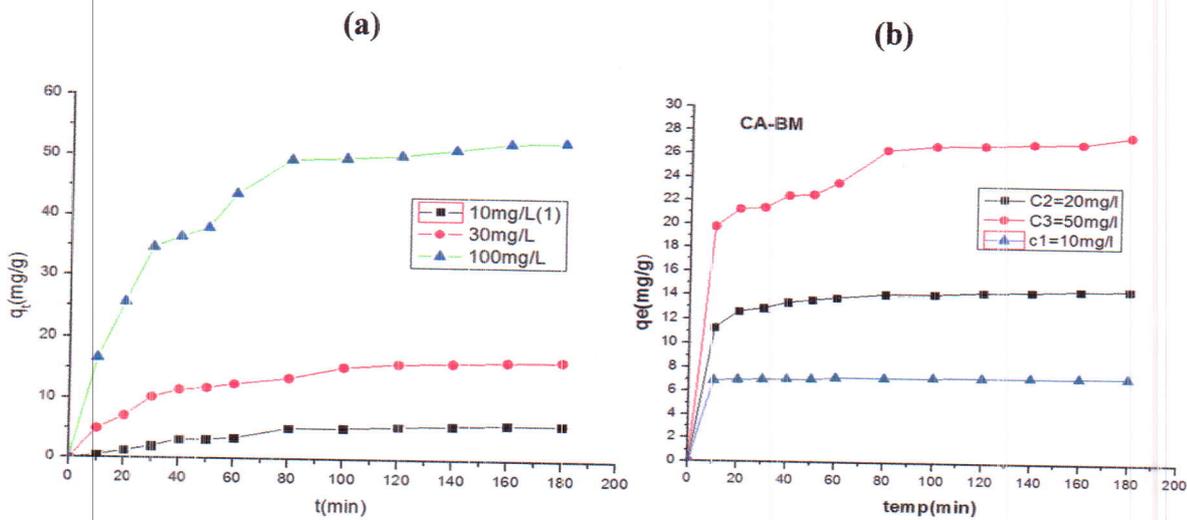


Figure III.15 : Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du RC (a) et du BM (b) sur le CA

Les résultats présentés sur la figure III.15 montrent que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de l'adsorption des colorants. Cette étude montre que la quantité adsorbée des deux colorants est meilleure pour la forte concentration initiale 80 mg/l pour le RC et 50 mg/l pour le BM.

Nous remarquons que l'équilibre est atteint au-delà de 100 min pour les trois concentrations initiales dans le cas de RC. Pour le BM le temps d'équilibre se trouve au delà de 80 min ceci indique que sa vitesse d'adsorption est très rapide donc il a une affinité plus que le RC au Charbon actif. Ces temps d'équilibre seront choisis pour le reste de l'étude.

En somme, ce temps d'équilibre est lié à la concentration initiale du colorant, il augmente avec l'augmentation de la concentration et inversement. Etant donné que la vitesse d'agitation est constante, la diffusion des molécules de colorants vers la surface active du matériau adsorbant est affectée par la concentration initiale de ces colorants. L'augmentation de la concentration du

colorant, accélère la diffusion de celui-ci en raison de l'augmentation de forces d'attractions du gradient de concentration

a. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

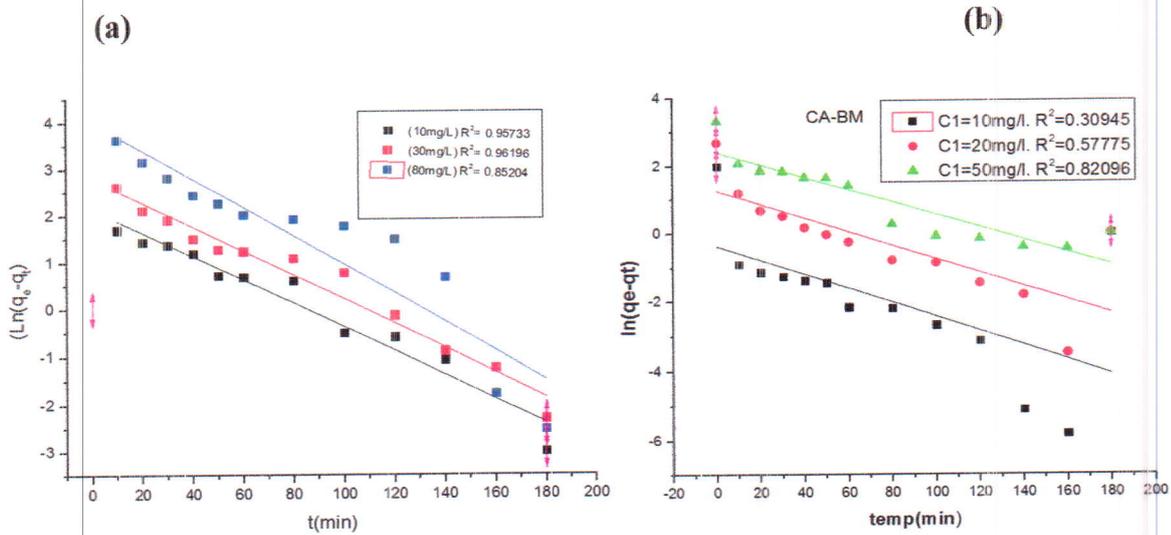


Figure III.16: cinétique de pseudo-premier-ordre pour l'adsorption du RC (a) et pour l'adsorption du BM (b)

On peut dire que le modèle cinétique de pseudo premier ordre est applicable avec les trois concentrations du RC puisque les coefficients de corrélation est respectivement égal à 0.95733, 0.96196 et 0.85204. Par contre, on remarque qu'il n'est pas applicable avec celles du BM.

b. Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre

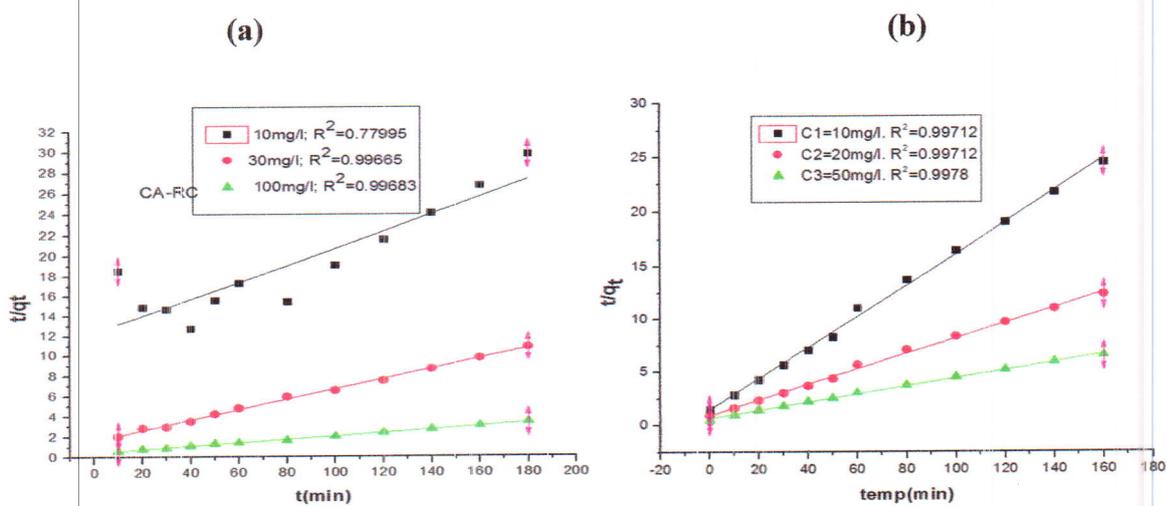


Figure III.17: cinétique de pseudo-deuxième-ordre pour l'adsorption du RC (a) et pour l'adsorption du BM (b)

Comme il est montré sur la figure III.17 l'application du modèle de pseudo second ordre conduit à des coefficients de régression bien meilleurs supérieurs ou égaux à 0,99665 pour toute les concentrations sauf le coefficient de régression de la solution (10 mg/L) du RC (0.77995 n'est pas applicable), donc les valeurs calculées de q_e théoriques sont très proches des celles expérimentales pour les différents concentrations des colorants utilisés. On peut en déduire donc que le modèle de pseudo second ordre est plus fiable et celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux colorants sur le CA. La comparaison entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux est résumée sur le tableau III.5.

Tableau III.5 : comparaison des constantes des modèles cinétiques de pseudo second ordre et valeurs de q_e théoriques et expérimentales obtenues.

		Pseudo second ordre			
		Fit linéaire			
	q_e (mg/g)	C_0 (mg/L)	K_2 (g/mg.min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
Rouge Congo					
C.A	6.04	10	0.00056	11,98	0.77995
	16.60	30	0.0016	19,71	0.99665
	52.68	100	0.00065	60,97	0.99683
Bleu de Méthylène					
C.A	7.341	10	0.014	6.84	0.99712
	14.61	20	0.0057	13.88	0.99712
	27.67	50	0.0037	27.02	0.9978

III.4.2.1.2. Effet du pH

La Figure III.19 nous donne les rendements d'adsorption du RC et du BM à l'équilibre en fonction du pH.

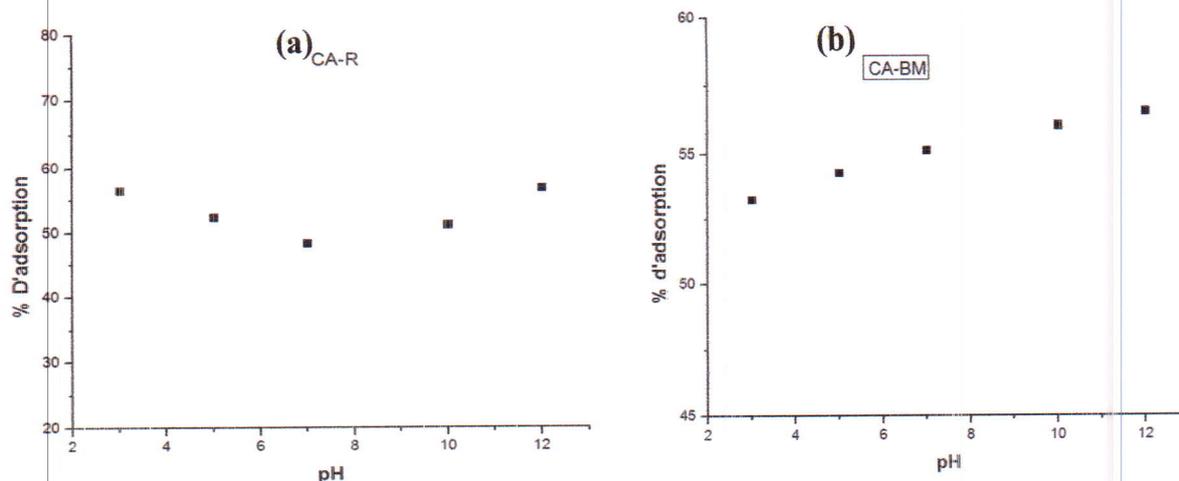


Figure III.18 : Influence du pH sur l'adsorption du RC (a) et du BM (b) sur le CA

La figure III.19 montre une augmentation de la quantité adsorbé de BM entre $pH=3-7$. Pour le domaine du $pH=8-12$ on remarque une légère augmentation de pourcentage d'adsorption. Cela peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface.

Pour le RC (polluant anionique) colorant diazo, il est remarqué qu'à pH inférieur à 2, la solution change du rouge au bleu foncé ; de même qu'à pH supérieur à 10, le RC rouge d'origine, change de coloration (la formation d'espèce protonée). C'est pourquoi l'étude du pH avec ce colorant a été effectuée à pH entre 3 et 10. Le maximum d'adsorption est obtenu à pH autour de 3 en raison de la très faible solubilité du RC à $pH < 3$. Il est évident que le maximum d'adsorption du RC est à $pH= 3$ et en dessous. Le faible pH conduit à l'augmentation de la concentration des ions H^+ en solution, ce qui donne au matériau une charge de surface positive, de fortes attractions électrostatiques apparaissent alors entre les sites positifs de surface et les charges anioniques des molécules de RC d'où la forte capacité d'adsorption.

III.4.2.1.3.Effet de la quantité de Charbon actif

La Figure III.18 nous donne les rendements d'adsorption du BM et du RC à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant.

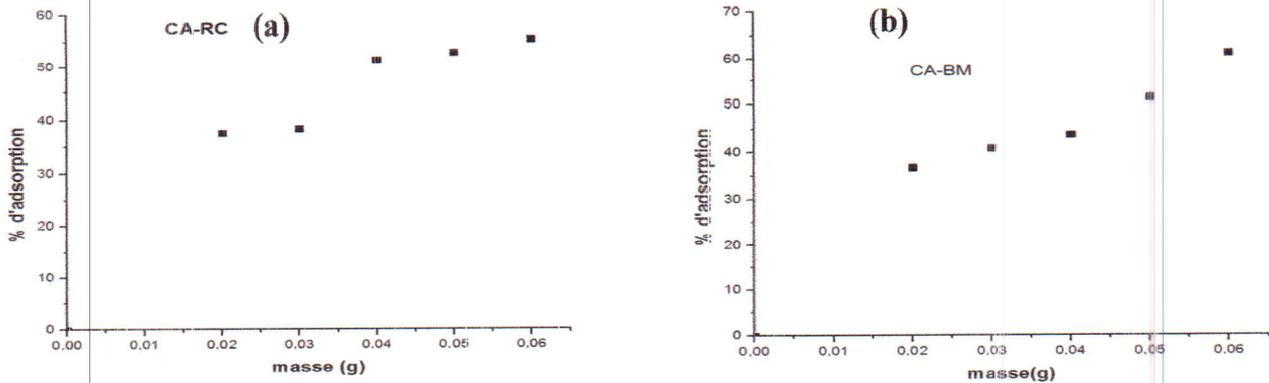


Figure III.19 :L'effet de masse du CA sur L'adsorption de RC(a) et du BM (b)

Nous pouvons constater que le pourcentage d'élimination des deux colorants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente.

Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant, augmente le nombre de sites et par conséquent l'augmentation du taux d'élimination de colorant adsorbé. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, la quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) diminue.

Le CA représente un taux d'élimination appréciable allant de 37 % à 57 % pour le RC et de 37 % à 61 % pour le BM.

On remarque que la quantité de BM adsorbé sur la surface de CA est plus importante que celle fixée par le RC. Ce résultat peut être expliqué par la différence de l'affinité des deux colorants au matériau.

III.4.2.1.4. Isotherme d'adsorption

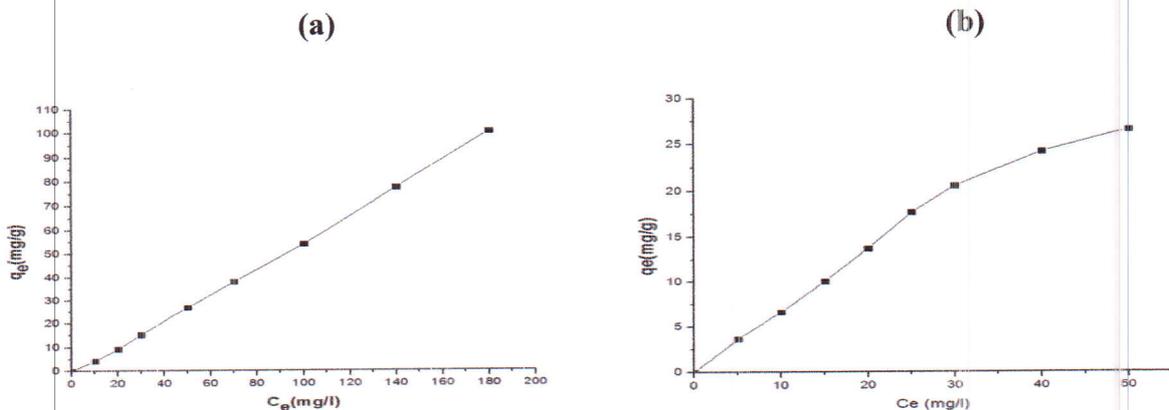


Figure III.20 : Isotherme d'adsorption du RC (a) et du BM (b)

La forme de ces isothermes montre qu'elles sont de type S selon la classification de Giles. Pour l'adsorption du BM sur le CA, on remarque qu'au-delà d'une concentration de 30mg/l on observe

une concavité tournée vers le bas qui traduit une adsorption coopérative. Les molécules adsorbées favorisent la fixation d'autres molécules encore libres à la surface interne. Il y a donc une forte compétition d'adsorption entre le soluté et le solvant pour les sites d'adsorption du charbon actif.

La concavité de l'isothermes S tournée vers le haut aux faibles concentrations concernant indique la formation des multicouches et l'existence des interactions fortes entre les molécules du soluté comparées aux interactions entre molécules du soluté et adsorbant.

Afin de déterminer le mécanisme de l'adsorption de BM et RC sur le CA nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations de deux modèles les plus couramment employés, les modèles de Langmuir et Freundlich. Les paramètres pour ces deux modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations d'isotherme.

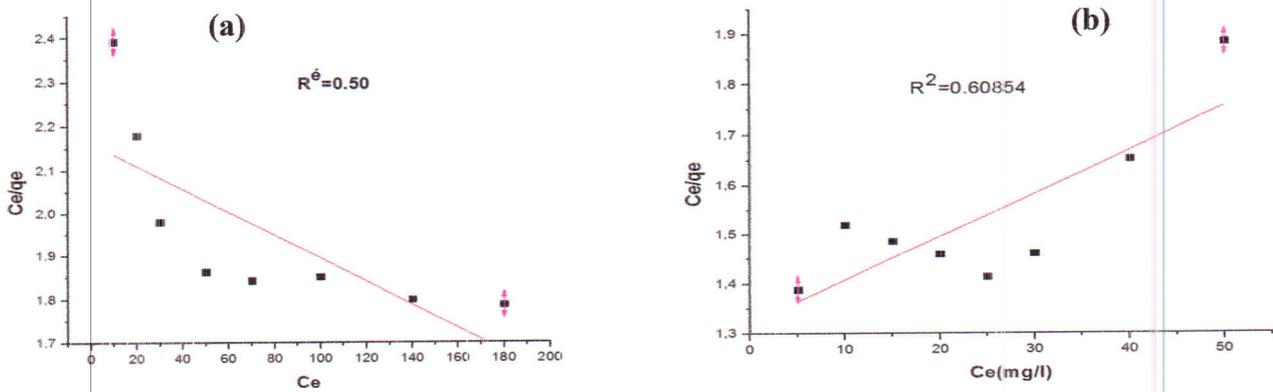


Figure III.21: Isotherme de Langmuir pour RC (a) et pour BM(b)

On remarque que le modèle de Langmuir n'est pas applicable pour les deux colorants.

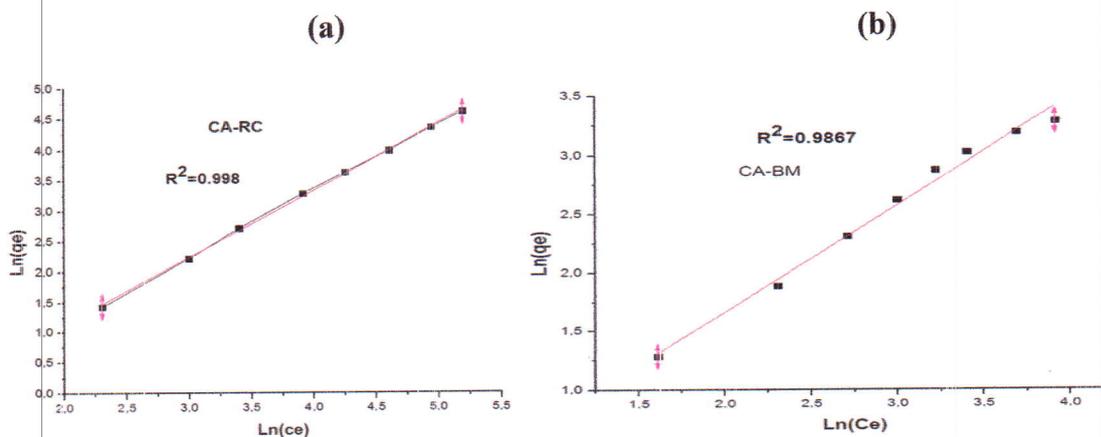


Figure III.22 : Isotherme de Freundlich pour RC (a) et pour le BM (b)

L'adsorption des deux colorants sur le CA à température ambiante est caractérisée par l'isotherme de Freundlich représenté sur la figure avec des coefficients de régression compris entre 0,98 et 0,99.

A partir des graphes représentatifs de l'adsorption et en se référant à l'équation caractéristique de Freundlich, les valeurs de n compris entre 1 et 10 confirme que l'adsorption est favorable, ainsi que celles de K_f qui démontre que les capacités d'adsorption des différents supports sont satisfaisante.

Le modèle de Freundlich montre aussi que les surfaces de nos échantillons sont hétérogènes ceci justifie l'hypothèse de l'existence de différents types de site d'adsorption d'énergie différente.

Les valeurs des constantes empiriques n , K_f et R^2 sont regroupés dans le tableau III-3 ci-dessous

Tableau III.6 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Freundlich des deux colorants sur le CA à température ambiante.

Modèle de Freundlich			
Colorants	n_f	K_f	R^2
RC	0,917	0,3499	0,998
BM	1,096	0,8522	0.9867

III.4.2.1.5. Etude thermodynamique

Pour étudier l'influence de la température sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées à différentes températures (20, 30,40 et 50°C). Les résultats sont représentés sur la Figure III.23.

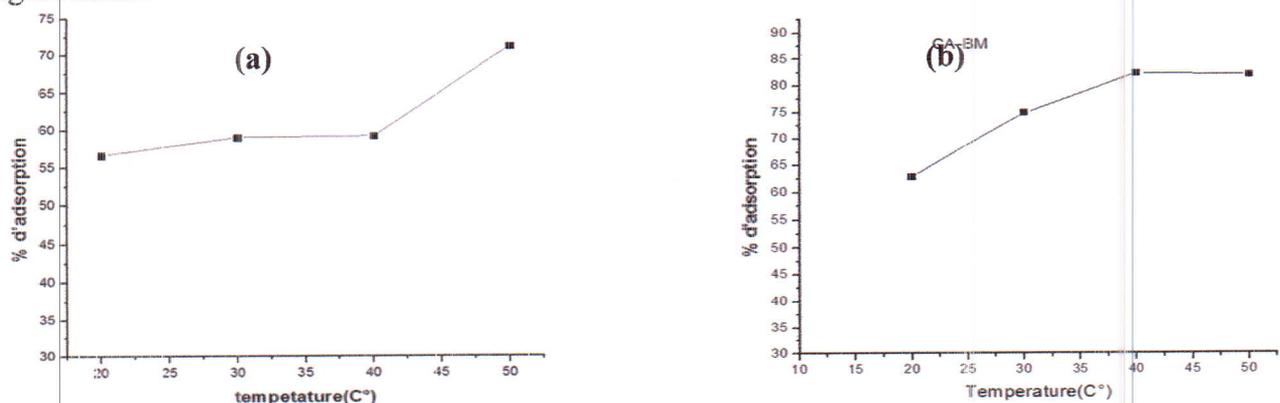


Figure III.23 : Taux d'adsorption du RC (a) et du BM (b) en fonction de la température

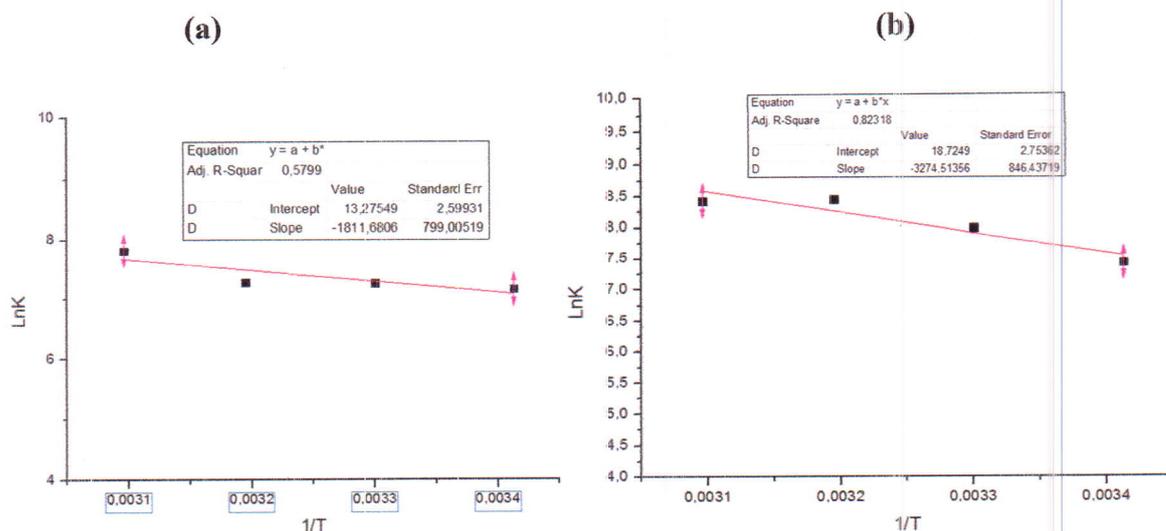


Figure III.24: Représentation de l'équation de Van'tHoff pour le RC (a) et le BM (b)

Tableau III.7: Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du BM et RC sur le CA

Adsorbant		Bleu de méthylène			Rouge Congo		
		ΔG° (KJ/ mole)	ΔH° (KJ/ mole)	ΔS° (J/ mole. K)	ΔG° (KJ/ mole)	ΔH° (KJ/ mole)	ΔS° (J/ mole. K)
C.A	20	-17.273	-15.062	110.36	-18.38	27.224	155.67
	30	-18.377			-19.94		
	40	-19.480			-21.50		
	50	-20.584			-23.05		

D'après les résultats que nous avons obtenus dans le Tableau III.7, nous constatons que pour toutes les températures utilisées, les valeurs de l'énergie libre sont négatives dans tous les cas. Ceci indique que l'adsorption du RC et BM sur les trois adsorbants est spontanée quel que soit la température, le processus d'adsorption du BM et RC sur les CA est physisorbé puisque les valeurs de ΔG° sont inférieures à 50 KJ/mol.

Pour le BM l'enthalpie libre est négative, ce qui implique que le processus de l'adsorption est exothermique. ΔS° est positive pour cela veut dire que les molécules du BM et RC restent moins ordonnées sur l'interface solide/solution au cours du processus d'adsorption (le désordre augmente en phase adsorbée).

III.5. Conclusion

Au terme de cette étude, nous avons montré que les tests d'adsorption ont servi à établir l'affinité du Charbon actif préparé à base d'épis de maïs vis à vis des colorants BM et RC et des métaux lourds Ni et Cr pour optimiser leur élimination. Les influences du temps de contact, la concentration initiale, la masse d'adsorbant, le pH des solutions et la température ont été étudiées.

L'essentiel de ce travail peut se résumer avec les points suivants :

- Le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des polluants sur le CA avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.998$
- La quantité adsorbée des polluants est meilleure pour la forte concentration
- La masse favorise considérablement la rétention des polluants puisqu'il a été constaté que la teneur de fixation augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant en revanche, la quantité adsorbée exprimée en mg/g diminue.
- Les isothermes d'adsorption des polluants sur le charbon activé et le charbon actif sont de type S.
- Les isothermes d'adsorption sont simulées très correctement par le modèle de Freundlich à en juger par les valeurs de coefficients de corrélation R^2 qui sont plus que 0,9800.

Enfin, à partir des résultats obtenus nous pouvons affirmer que le charbon actif issu d'épis de maïs est un adsorbant efficace pour l'élimination de ces polluants.

Conclusion

Conclusion générale

L'objectif de cette étude consiste en la préparation de charbon actif à partir d'un déchet agricole disponible localement, en l'occurrence l'épi de maïs, afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents industriels, ainsi que dans l'adsorption des métaux lourds.

Nous avons utilisé les deux modes d'activation, en faisant intervenir une phase thermique et une phase d'imprégnation chimique. Le charbon actif préparé a été caractérisé par différentes méthodes physicochimiques, les résultats de caractérisation par l'analyse MEB ont montré que notre charbon préparé possède une porosité développée et relativement hétérogène (différentes dimensions de pores), sa surface spécifique atteint une valeur de $460 \text{ m}^2/\text{g}$ qui lui confère une bonne aptitude à l'adsorption et à la rétention des polluants). L'existence de différentes liaisons révélées par l'IR confirme encore une fois la possibilité d'appliquer ce charbon actif dans les phénomènes de surface précisément dans l'adsorption.

Concernant les tests d'adsorption, nous avons étudié la fixation de deux colorants ; le rouge Congo qui est anionique et le bleu de méthylène qui est cationique et deux métaux lourds ; le Nickel Ni^{2+} et le Chrome Cr^{6+} . Pour améliorer le pouvoir adsorbant du charbon actif issu de l'épi de maïs vis-à-vis de ces polluants, nous avons opté à l'optimisation des conditions opératoires suivantes : temps de contact, masse du CA, la température et le pH des solutions.

Les résultats de cette étude ont montré que le procédé d'adsorption est affecté par les conditions expérimentales, de plus la modélisation de ces résultats, en utilisant les équations de Freundlich et de Langmuir a permis de constater l'adéquation du modèle de Freundlich ce qui rend compte d'une hétérogénéité de surface.

Ce mémoire ouvre des perspectives intéressantes en termes de la valorisation et du recyclage des déchets agricoles pour les utiliser comme adsorbants, ceci développe le cadre général dans lequel tout le monde veut adhérer, celui du développement durable pour protéger notre environnement.

Références

Références

- [1] Boumesrane Amir et Bounour Omar, « L'élimination des polluants industriels par l'adsorption sur charbon actif et par la dégradation photocatalytique (TiO₂/UV) » mémoire de master, **2015**, Université de Kasdi Merbah Ouargla.
- [2] Amel Derbal (Née Khalfaoui), « Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : Application aux peaux d'orange et de banane », Thèse de doctorat en sciences, **2012**, Université Mentouri de Constantine.
- [3] Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface: cadre général institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement / Observatoire des Données de l'environnement.
- [4] K. Achelhi, «Organi-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux», thèse de doctorat , Université pierre marie curie , paris , **2012** .
- [5] C. Amrane, Boues résiduelles de l'industrie des traitements de surfaces, optimisation de la lixiviation de surface et valorisation des métaux , mémoire de magister en chimie Université El Hadj Lakhder Batna.
- [6] B.J. Alloway Heavy metals in soils, Second edition, Blackie Academic and Professional, London, 368 (**1995**).
- [7] M. Capon, V. Courilleu et C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, **1999**.
- [8] B. Benguelle, Valorisation des argiles algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de doctorat, **2009**, Université de Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [9] S. Lakhache, « Adsorption de bleu méthylène sur des argiles brutes et sodées », mémoire de master , Université Moulay Taher , SAIDA , **2017**.
- [10] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo - colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, **2000**.
- [11] S.Guiza et M.Bagame, Etude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite , Revue des sciences de l'eau ,**2013**,26,1.
- [12] M.A. Madani, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) Sur différents adsorbants (charbon actif en poudre,charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed khaidr- Biskra, Juin **2014**.
- [13] L. Zhenwang, L. Zhenluc, L. Jranjan, The ptdye molecular structure and its chromophoriclumnescence mechanism, 15th word conference on non- destructive testing 15- 21 October (**2000**), Rome.
- [14] R. Desjadins, « le traitement des eaux », Edition de l'école polytechnique de Montréal, **1997**.

- [15] N. Boudries, « Biosorption des métaux lourds sur une biomasse Mycelienne », Thèse de magistère, ENP, **1997**.
- [16] N. OUBAGHA, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri, **2012**, TiziOuzou, p22-23.
- [17] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate calcium hydroxyapatite et charbon actif, Diplôme de Magister, université Mouloud Mameeri Tizi ouzo-Algérie, **2012**.
- [18] N. Bouanimba, Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution, mémoire de Magister en Chimie, Université Mentouri, **2009**, Constantine-Algérie.
- [19] N. FABIAN, développement d'une installation de bio sorption l'échelle pilote, diplôme 30/06/2008
- [20] E. Otabbong, (1990)- Chemistry of Cr in some Swedish soils : transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate, commun, In Soil Sci, Plant Anal.,(21,9,10),687-703.
- [21] T. Noresth, (1981), The co-carcinogenicity of chromium, Environmental Health perspective, 40,121-130.
- [22] S. Moumenine, Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, mémoire d'ingénieur d'état en chimie, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, **2011**.
- [23] L. LOURGHI, Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre, Mémoire de Master, 2014.
- [24] N. Boudries, « Biosorption des métaux lourds sur une biomasse Mycelienne ».
- [25] S. Hazourli, « adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains », Thèse de doctorat, USTHB **1991**.
- [26] T. Otawa, R. Tibata, M. Itoh, « Production and adsorption characteristics of maxsorb High.
- [27] M. W. Jung, K. H. Ahn, Y. Lee, K. P. Kim, J. S. Rhee, J. T. Park, K. J. Paeng, « Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbon (GAC) », Microch. J. V.70, **2001**, pp.123-131.
- [28] Lenntech, « Traitement de l'eau et de l'air », **2004**.
- [29] Cyril et Gomella, « Traitement des eaux publiques industrielles et privées », Edition Eyrolles, Paris **1978**.

Annexes

Annexes

I. Les métaux lourds

Tableau 1 : L'effet du temps sur l'adsorption du Nickel (10mg/L)

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	150	180
C_t (mg/L)	10	7,11	6,77	6,59	6,325	5,99	5,52	4,80	4,38	4,005	3,975	3,94
q_e (mg/g)	0	2,89	3,23	3,41	3,67	4,01	4,47	5,2	5,62	5,995	6,025	6,06

Tableau 2 : L'effet du temps sur l'adsorption du Nickel (30mg/L)

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	150	180
C_t (mg/L)	29,91	24,93	21,37	14,45	13,21	11,75	11,45	11,1	10,63	10,63	10,6	10,63
q_e (mg/g)	0,09	5,06	8,625	15,55	16,79	18,25	18,55	18,9	19,37	19,38	19,37	19,37

Tableau 3 : L'effet du temps sur l'adsorption du Nickel (100mg/L)

t(min)	10	20	30	40	50	60	70	80	100	120	150	180
C_t (mg/L)	97,5	44,01	40,3	39,4	38,95	37,71	36,85	35,9	36,6	35,55	35,5	35,48
q_e (mg/g)	2,5	56,05	59,7	60,525	61,65	62,28	63,15	64,16	64,4	64,45	64,5	64,52

Tableau 4 : L'effet de masse sur l'adsorption du Nickel (100mg/L)

m(mg)	0	20	30	40	50	60
C_t (mg/L)	100	82,77	67,89	46,07	38,97	29,51
%D ^{ads}	0	17,23	32,11	53,95	61,03	70,49

Tableau 5 : L'effet du pH sur l'adsorption du Nickel (100mg/L)

pH	3	5	7	10	12
C_t (mg/L)	65,65	57,39	40,19	25,19	6,11
%D ^{ads}	34,35	42,61	59,81	74,81	93,89

Tableau 6 : L'effet De température sur l'adsorption du Nickel (100mg/L)

T(°C)	20	30	40	50
C_t (mg/L)	59,98	50,64	59,95	62,07
% d'adsorption	40,02	49,36	40,05	37,93

Tableau 7 : L'isotherme d'adsorption du Chrome (10mg/L)

C_e (mg/L)	0	10	20	30	60	100	150	200	250
C_t (mg/L)	0	6,62	10,89	16,81	36,81	52,75	71,03	92,26	146,79
q_e (mg/L)	0	2,81	7,56	11,00	19,31	39,35	65,78	76,85	85,96

Tableau8: L'effet du temps sur l'adsorption du Chrome (10mg/L)

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	150	180
C _i (mg/L)	29,97	7,88	7,51	6,97	6,34	6,02	5,76	5,58	5,31	5,22	5,21	5,19
q _e (mg/L)	0	2,12	2,49	3,03	3,66	3,98	4,24	4,42	4,69	4,78	4,79	4,81

Tableau9: L'effet du temps sur l'adsorption du Chrome (30mg/L)

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	150	180
C _i (mg/L)	29,9	27,47	27,04	26,2	24,49	23,97	21,66	20,55	19,32	18,51	18,5	18,48
q _e (mg/g)	0,01	2,53	2,96	3,8	5,51	6,03	8,34	9,45	10,68	11,49	11,5	11,52

Tableau10: L'effet du temps sur l'adsorption du Chrome (100mg/L)

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	150	180
C _i (mg/L)	100	70,5	69,5	67,9	66,7	65,65	62,7	61,45	61,05	59,75	59,5	59,25
q _e (mg/L)	0	29,5	30,5	32,1	33,3	34,35	37,35	38,55	38,95	40,25	40,5	40,75

Tableau11: L'effet de la quantité du CA sur l'adsorption du Chrome (100mg/L)

m(mg)	0	0,02	0,03	0,04	0,05	0,6
C(mg/L)	100	82,45	74,8	66,84	59,95	58,4
%D'ads	0	17,55	25,2	33,16	40,05	41,6

Tableau12: L'effet du pH sur l'adsorption du Chrome (100mg/L)

Ph	3	5	7	10	12
C(mg/L)	70,3	63,45	57,8	68,85	85,6
	29,7	36,55	43,2	31,15	14,4

Tableau13: L'effet de la température sur l'adsorption du Chrome (100mg/L)

T(°C)	20	30	40	50
C(mg/L)	60,45	75,3	91,5	91,7
%D'ads	39,55	24,7	8,5	8,3

Tableau14: L'effet du temps sur l'adsorption du Chrome (100mg/L)

C(mg/L)	0	10	20	30	60	100	150	200	250
C(mg/L)	100	6,70	13,9	18,6	44,55	55,7	81,55	107,5	128,4
q _e	0	2,83	5,75	9,5	12,87	36,91	57,04	89,58	107

II. Les colorants

Dans cette partie on étudie les colorants, les concentrations résiduelles été mesurés par la spectrophotométrie UV-visible .Pour cela on a fait une dilution après l'adsorption dont le facteur est $F=1/5$.pour obtenir un résultat bien maîtrisé.

Ainsi, les concentrations obtenus par la spectrophotométrie sont multipliées fois cinq.

Tableau 15 : L'effet du temps sur l'adsorption du Rouge Congo (10mg/L)

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140	160	180
A	0,1439	0,1399	0,1338	0,1288	0,1206	0,1202	0,1183	0,1056	0,1053	0,1028	0,1011	0,0998	0,0994
C_0 (mg/L)	2	1,89	1,72	1,59	1,37	1,358	1,307	0,962	0,95	0,86	0,84	0,804	0,793
C_t (mg/L)	10	9,46	8,64	7,96	6,85	6,79	6,53	4,81	4,77	4,43	4,20	4,02	3,96
q_t (mg/g)	0	0,54	1,34	2,04	3,15	3,21	3,47	5,19	5,23	5,57	5,80	5,98	6,04

Tableau 16 : L'effet du temps sur l'adsorption du Rouge Congo (30mg/L)

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140	160	180
A	0,2901	0,255	0,2391	0,2159	0,2064	0,2038	0,1988	0,1915	0,178	0,1732	0,172	0,1699	0,1689
C_0 (mg/L)	5,99	5,02	4,58	3,95	3,698	3,64	3,49	3,29	2,927	2,797	2,764	2,71	2,68
C_t (mg/L)	≈30	25,10	22,93	19,78	18,49	18,14	17,46	16,47	14,63	13,98	13,82	13,55	13,40
q_t (mg/g)	0	4,10	7,07	10,22	11,51	11,86	12,54	13,53	15,37	16,02	16,18	16,45	16,60

Tableau 17 : L'effet du temps sur l'adsorption du Rouge Congo (100mg/L)

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140	160	180
A	0,808	0,6841	0,618	0,5592	0,538	0,5271	0,4852	0,4552	0,4406	0,4376	0,4289	0,4205	0,4188
C_0 (mg/L)	20	16,665	14,87	13,265	12,699	12,40	11,26	10,45	10,05	9,95	9,73	9,51	9,4638
C_t (mg/L)	100	83,32	74,35	66,32	63,49	62,00	56,33	50,55	50,25	49,75	48,69	47,55	47,32
q_t (mg/g)	0	17,68	25,65	33,68	36,51	38,00	43,67	49,45	49,75	50,25	51,31	52,45	52,68

Tableau 18 : L'effet de la quantité du CA sur l'adsorption du Rouge Congo (100mg/L)

m (mg)	0	20	30	40	50	60
A	0,808	0,5302	0,5242	0,4295	0,4188	0,4001
C_0 (mg/L)	20	12,48	12,32	9,75	9,46	9,95
C_t (mg/L)	100	62,43	61,62	48,77	47,32	44,76
% D'ads	0	37,57	38,8	51,33	52,68	52,24

Tableau 19 : L'effet du Ph sur l'adsorption du Rouge Congo (100mg/L)

pH	3	5	7	10	12
A	0,3901	0,4209	0,4502	0,4291	0,3875
C ₀ (mg/L)	8,68	9,52	10,31	9,74	8,614
C _t (mg/L)	43,41	47,60	51,58	48,71	43,07
% D'ads	56,58	52,40	48,42	51,29	56,93

Tableau 20 : L'effet de Température sur l'adsorption du Rouge Congo (100mg/L)

T(°C)	20	30	40	50
A	0,3901	0,3724	0,3702	0,2785
C ₀ (mg/L)	8,68	8,204	8,146	5,654
C _t (mg/L)	43,42	41,02	40,73	28,27
% D'ads	56,58	58,98	59,27	71,73

Tableau 21 : L'isotherme d'adsorption du Rouge Congo (100mg/L)

C _t (mg/L)	0	10	20	30	50	70	100	140	180
A	0	0,1068	0,1363	0,1575	0,1939	0,2501	0,3294	0,3438	0,5073
C ₀ (mg/L)	0	0,996	1,796	2,364	3,36	4,886	7,038	9,334	11,832
C _t (mg/L)	0	4,98	8,98	11,82	16,80	24,43	35,19	46,67	59,16
q _e (mg/g)	0	4,18	9,18	15,15	26,83	37,97	54,00	77,77	100,70

Tableau 22 : L'effet du temps sur l'adsorption du Bleu de Méthylène (10mg/L)

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140	160	180
A	0,319	0,0991	0,0964	0,0951	0,094	0,0935	0,0896	0,0895	0,0881	0,0873	0,0861	0,086	0,0859
C ₀ (mg/L)	2	0,613	0,596	0,588	0,582	0,578	0,554	0,554	0,545	0,540	0,533	0,532	0,5318
C _t (mg/L)	10	3,065	2,98	2,944	2,91	2,894	2,773	2,77	2,727	2,702	2,665	2,662	2,659
q _e (mg/g)	0	6,935	7,02	7,056	7,09	7,106	7,227	7,23	7,273	7,298	7,335	7,338	7,341

Tableau 23 : L'effet du temps sur l'adsorption du Bleu de Méthylène (20mg/L)

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140	160	180
A	0,6459	0,2809	0,2731	0,228	0,2126	0,2054	0,1992	0,1889	0,1877	0,1818	0,1792	0,175	0,1742
C ₀ (mg/L)	4	1,7390	1,468	1,411	1,316	1,2711	1,233	1,169	1,162	1,125	1,109	1,083	1,078
C _t (mg/L)	20	8,69	7,34	7,058	6,58	6,359	6,167	5,84	5,81	5,62	5,448	5,418	5,39
q _e (mg/g)	0	11,31	12,66	12,94	13,42	13,641	13,83	14,16	14,19	14,38	14,45	14,58	14,61

Tableau 24 : L'effet du temps sur l'adsorption du Bleu de Méthylène (50mg/L)

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140	160	180
A	1,615	0,977	0,928	0,924	0,891	0,888	0,855	0,766	0,750	0,749	0,743	0,7226	0,7224
C ₀ (mg/L)	10	6,048	5,749	5,720	5,510	5,490	5,290	4,740	4,645	4,637	4,600	4,474	4,743
C _t (mg/L)	50	30,24	28,74	28,60	27,57	27,48	26,46	23,70	23,22	23,18	23,00	22,37	22,33
q _e (mg/g)	0	19,76	21,26	21,40	22,43	22,52	23,54	26,30	26,78	26,82	27,00	27,63	27,67

Tableau 25 : L'effet de la quantité du CA sur l'adsorption du Bleu de Méthylène (50mg/L)

m (mg)	0	20	30	40	50	60
A	1,6147	0,9893	0,9540	0,9068	0,7866	0,5985
C_{10} (mg/L)	10,000	6,125	5,907	5,614	4,87	3,705
C_t (mg/L)	50	30,62	29,53	28,07	24,35	18,52
%D'ads	0	36,76	40,94	43,86	51,3	60,96

Tableau 26 : L'effet du pH sur l'adsorption du Bleu de Méthylène (50mg/L)

pH	3	5	7	10	12
A	0,7549	0,7379	0,7221	0,7099	0,7051
C_{10} (mg/L)	4,674	4,569	4,4721	4,3956	4,343
C_t (mg/L)	23,37	22,84	22,35	21,97	21,718
%D'ads	53,26	54,31	55,28	56,04	56,56

Tableau 27: L'effet de la température sur l'adsorption du Bleu de Méthylène (50mg/L)

T (°C)	20	30	40	50
A	0,5992	0,4044	0,2847	0,3058
C_{10} (mg/L)	3,71	2,504	1,7628	1,8934
C_t (mg/L)	18,55	12,52	8,814	9,4670
%D'ads	62,90	74,95	82,31	81,065

Tableau 28: L'isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène (50mg/L)

C_t (mg/L)	0	5	10	15	20	25	30	40	50
A	0	0,958	0,1026	0,1151	0,1226	0,1731	0,3541	0,3641	0,5859
C_{10} (mg/L)	0	0,133	0,421	0,533	0,712	0,759	1,071	2,192	3,627
C_t (mg/L)	0	0,668	2,10	29,65	3,56	3,79	5,359	10,96	18,13
q_e (mg/g)	0	3,60	6,58	10,02	13,7	17,675	20,53	24,2	26,55

Résumé

L'avancement industriel et technologique à l'échelle mondiale a introduit des polluants de natures diverses dans l'eau, les polluants peuvent être des contaminants organiques, des métaux lourds... leur présence dans l'eau est un problème de santé publique en raison de leur absorption et, par la suite, leur accumulation dans l'organisme humain.

Dans ce mémoire l'objectif est d'une part, de synthétiser le Charbon actif à partir d'épis de maïs et ensuite de le caractériser, d'autre part, de tester ce charbon actif comme adsorbant sur des échantillons de l'eau polluée par des métaux lourds (Nickel, Chrome) et des colorants (Rouge Congo, Bleu de méthylène) et cela dans le cadre de la valorisation des déchets.

Mots clés : Adsorption, Charbon actif, Nickel, Chrome, Rouge Congo, Bleu de méthylène.

Abstract

Global industrial and technological advancement has introduced pollutants of various natures into the water, pollutants can be organic contaminants, heavy metals ... their presence in water is a public health problem because of their absorption and, subsequently, their accumulation in the human body.

In this thesis the aim is firstly, to synthesize the activated carbon from ears of corn and then to characterize it, and secondly, to test this activated carbon as adsorbent on samples of polluted water by heavy metals (Nickel, Chromium) and colorants (Congo Red, Methylene Blue) and this in the context of recovery of waste.

Keywords : Adsorption, Activated Carbon, Nickel, Chromium, Congo Red, Methylene Blue.

المخلص :

التقدم الصناعي والتكنولوجي العالمي أدخل على الماء ملوثات مختلفة يمكن أن تكون ملوثات عضوية، معادن ثقيلة ... وجودها في الماء هو مشكلة صحية عامة بسبب امتصاصها، و من ثم تراكمها في جسم الإنسان. الهدف من هذه الأطروحة أولاً هو تحضير الكربون المنشط من آذان الذرة ومن ثم توصيفه، وثانياً، اختبار هذا الكربون المنشط كمادة مازة على عينات من المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة (النيكل والكروم) والملونات (أحمر الكونغو، أزرق الميثيلين) وهذا في إطار استعادة النفايات.

الكلمات المفتاحية : الامتزاز ، الكربون المنشط ، النيكل ، الكروم ، أحمر الكونغو، أزرق الميثيلين.