



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Bounafi Khaouala

Le : dimanche 13 septembre 2020

Elimination du nickel (II) par un (charbon activé noix de pêche)

Jury :

Mme. Aidi Amel	MCA	Université de Biskra	Président
Mme. Rehali Hanane	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Mme. Elbar Djenette	MRB	CRSTRA Biskra	CO-Rapporteur
Dr. Hachemi guettaf	MCA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 - 2020

REMERCIEMENTS

** Tout d'abord, nous remercions Dieu Tout-Puissant pour le courage qu'il m'a donné pour faire ce travail jusqu'à la fin.*

Tout d'abord, je voudrais exprimer profondément à **Mme Elbar Djenette*

Reconnaissant de m'avoir guidé dans mes recherches, pour tout son soutien et ses conseils tout au long de la production de cette memoire.

Je voudrais exprimer ma grande gratitude et mon profond respect pour mon honneur à **Mme Rehali Hanane qui m'a guidé et encouragé dans ce travail, ainsi que sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience.*

** Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à **Mme Aidi Amel**, qui a eu l'honneur d'accepter la présidence de ce Jury Mémoire. Je lui suis reconnaissant et son intérêt pour ce travail.*

** Il est pour moi un honneur de remercier **Dr. Hachemi guettaf**, d'avoir accepté de juger mon travail.*

**Je remercie également toutes les personnes qui ont participé de près à la réalisation de ce travail.*

** Enfin, nous remercions tous les enseignants du Département de chimie industrielle.*

Merci à tou

DEDICACE

Tout d'abord ; Je remercie Dieu Tout-Puissant de m'avoir donné le courage et la patience d'accomplir cet humble travail, fruit de mes années de dur labeur.

Je dédie cet humble travail à:

** Souvenir de mon cher père, "Je promets, papa, que je ne te décevrai pas, et que tu feras toujours partie de ma vie. Repose en paix, ma chère."*

**Pour celui qui a ouvert la voie à la vie à la vie et qui m'encourage encore, c'est la lumière qui brille pour moi quand je me sens perdue, ma chère mère, Paya; Que Dieu la protège.*

** L'idéal éternel, mon soutien moral et le secret de mon sourire, mes chères sœurs, "Fawzia, Faiza et El-Ghalia".*

** Mes chers frères: Rashid, Nouri, Mahfoud et Abdel Basset, merci de m'accorder la liberté de choix et vos encouragements constants.*

**Et à nos jeunes petits-enfants: Khaled, Anisa, Iyad, Islam, Abdullah, Rodina, bébé Nisrene.*

** Et pour chaque promotion de l'ingénierie environnementale 2019/2020 à tous mes amis, en particulier: Aisha, Shurooq, Al-Khansaa et Majda et chaima et warda et sabrine et nistrine pour tous ceux que j'aime et respecte. À ceux qui m'ont tout donné gratuitement, à ceux qui m'ont encouragé et soutenu dans les moments les plus difficiles et à qui je dois beaucoup.*

** Soyons reconnaissants envers ceux qui nous rendent heureux, ce sont les charmants jardiniers dont la vie a prospéré. Marcel Proust.*

** Je vous aime tous et j'espère que la vie vous gardera plein de bonheur, de succès, de prospérité et de très bonne santé.*

Résumé

La demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coûte de plus en plus cher ce qui suscite une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux . Dans ce travail nous avons préparé des matériaux riches en carbone, à partir des résidus de l'agriculture qui ont été activés chimiquement par un agent (HCl) de concentration 0.01N . Le charbon actif est utilisé comme adsorbant pour la purification des eaux chargées en ions métalliques. . Les taux de cendre, taux d'humidité sont étudiés. La modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo première ordre et le modèle de Langmuir décrit correctement les isothermes d'adsorption .

Mots clés : Adsorption, charbon actif, noix de pêche, nickel(II).

Abstract

The growing demand for adsorbents used in environmental protection processes has made their price more and more expensive, which gives rise to additional research for the manufacture of new materials. In this work we have prepared carbon-rich materials, from agricultural residues which have been chemically activated by an agent (HCl) with a concentration of 0.01N. Activated carbon is used as an adsorbent for the purification of water loaded with metal ions . Ash levels and humidity levels are studied. The kinetics modeling obeys the pseudo first order model and the Langmuir model correctly describes the adsorption isotherms.

Keywords: Adsorption, activated carbon, peach nuts, nickel (II).

ملخص:

أدى الطلب المتزايد على الممتزات المستخدمة في عمليات حماية البيئة إلى جعل سعرها أعلى وأكثر تكلفة ، مما يستدعي إجراء مزيد من البحث لتصنيع مواد جديدة. في هذا العمل ، قمنا بإعداد مواد غنية بالكربون ، من المخلفات الزراعية التي تم تنشيطها كيميائيًا بواسطة عامل (HCl) بتركيز 0.01N. يستخدم الكربون المنشط كمتزاز لتنقية المياه المحملة بالأيونات المعدنية. تمت دراسة مستويات الرماد ومستويات الرطوبة. تخضع النمذجة الحركية للنموذج الزائف من الدرجة الأولى ويصف نموذج لانجموير بشكل صحيح متساوي درجة حرارة الامتزاز. الكلمات المفتاحية: امتزاز ، كربون نشط ، جوز خوخ ، نيكل (II).

SOMMAIRE

Titre	Page
REMERCIEMENTS	
DEDICACE	
Résumé	
SOMMAIRE	I - VII
LISTE DES FIGURES	VII - VIII
LIST DES TABLEAU	VIII - X
Nomenclature	X - XI
Introduction général	02 – 01
Chapitre I : Phénomène d’adsorption et leur application	24– 03
I.1. Introduction	04
I.2.Historique	04
I.3.Généralité	04
I.4.Notion de sorption	05
I.5.Définition du Phénomène d’adsorption	05
I.6.Le principe de l’adsorption	06
I.7. types de l’adsorption	07
I.7.1.Physisorption (adsorption Physique)	07
I.7.2.chimisorption (adsorption chimique)	07
I.7.3 .Différences entre l’adsorption Physique et chimique	08
I.8.Description du mécanisme d’adsorption	09
I .9. Isothermes d’adsorption	10
I .9.1 Classification des isothermes	10
I.10.Principaux facteurs influençant sur l'adsorption	12
I.10.1.Facteurs caractérisant l’adsorbant	12
I.10.1.1. La surface spécifique	12
I.10.1.2. Porosité	12

I.10.1.3. La polarité	12
I.10.1.4. Solubilité de l'adsorbat	12
I.10.1.5. La structure de l'adsorbant	12
I.10.2. Facteurs liés à la Physico-chimie de la solution	13
I.10.2. 1. Masse de l'adsorbat	13
I.10.2.2. PH	13
I.10.2.3. température	13
I.10.2.4. Cas des mélanges	13
I.10.2.5. Masse de l'adsorbant	13
I.10.3. Facteurs caractérisant l'adsorbat	14
I.10.4. Les facteurs extérieurs	14
I.10.5. Facteurs influençant la cinétique d'adsorption	14
I.10.5.1. Concentration	14
I.10.5.2. La taille des molécules	14
I. 10.5.3. pKa	14
I.10.6. Autres facteurs	15
I.10.6.1. Vitesse d'adsorption	16
I.10.6.2. La durée du contact	16
I.10. 6.3. Orientation des molécules	16
I.10.6.4. nature de l'adsorbat	16
I.10.6.5. Nature de l'adsorbant	16
I.11. les adsorbants	16
I.11.1. Les adsorbants : propriétés générales	16
I. 11. 2. Définition d'un adsorbant	17
I.11.3. Critères de sélection des adsorbants	17
I.11.4. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants	18
I.11.5. Capacité d'adsorption	18
I.11.6. Concept d'isotherme d'adsorption	18

I.12.Cinétique d'adsorption	19
I. 12.1. Modèles de la cinétique d'adsorption	19
I.13. Modélisation de l'adsorption	19
I.13. 1. Modèle de Langmuir	19
I.13. 2. Modèle de Freundlich	21
I.13. 3. Modèle de Temkin	22
I.14.Utilisation de l'adsorption	22
I.15.Les avantages et inconvénients	22
I.15.1.Les avantages	22
I.15.2.Les inconvénients	23
I.16.Application de l'adsorption	23
Chapitre II : Charbon actif et leur application.	52– 25
II. 1. Introduction	26
II.2.Historique	26
II.3.Généralités sur le charbon actif	26
II.4. Les différents types d'adsorbants	27
II.4.1. Les zéolithes	27
II.4.2.Gels de silice	27
II.4.3.Alumines activées	28
II.4.4.Argiles	28
II.5. Charbon actif	28
II.6. La Régénération	29
II.7.Propriétés Physico-chimiques du charbon actif	30
II.7.1.Propriétés Physiques	30
II.7.1.1.Les tailles des pores et le volume poreux d'un charbon actif	30
II.7.1.2. Structure poreuse	30
II.7.1.3. Surface spécifique	30

II.7.7.4. La capacité d'adsorption d'un charbon actif (capacité utile)	31
II.7.2.Propriétés chimiques	31
II.7.2.1.Composition du charbon actif	31
II.7.2.2.Fonctions de surface du charbon actif	32
II.7. 3.Autres Propriétés	33
II.8. Sources du charbon actif	33
II.9. Mise en forme du charbon actif	34
II.9.1.définition Charbon actif en poudre (CAP)	34
II.9.1.1.Utilisation du charbon actif en poudre	34
II.9.1.2. Avantages du charbon actif en poudre	34
II.9.1.3. Inconvénients du charbon actif en poudre	35
II.9.2.définition Les charbons actifs en grain (CAG)	35
II.9.2.1.Utilisation du charbon actif en grain	35
II.9.2.2.Avantages du charbon actif granulé	36
II.9.2.3.Inconvénients du charbon actif granulé	36
II.10.Demande en charbon actif	36
II.11.Principales applications	36
II.12.Les métaux lourds	37
II.12.1.Introduction	37
II.12.2.Définition des métaux lourds	37
II.12.3. origine des métaux lourds	38
II.12.4.toxicité des métaux lourds	38
II.12.5. effet des métaux lourd sur environnements	38
II.12.6.Normes de rejets	38
II.13.Le nickel	40
II.13.1.Propriétés chimiques et Physiques de nickel	40
II.19.Historique des fruits de la pêche	41
II.19.1 Définition La pêche	42

II.19.2.La valeur nutritive des prunes les pêches	41
Chapitre III : Elimination du nickel par charbon actif noyau de pêche	68-44
Introduction	44
III.1. Caractérisation des échantillons	44
III.2. Matériels et méthodes	44
III.2.1. petite Matériel	45
III.2.2.Verrerie de laboratoire	45
III.2.3 Autres accessoires	45
III.2.4.Appareillage	45
III.2.5.Produits chimiques	46
III.3. Diagramme représente les étapes de préparation de charbon actif	46
III.4. Préparation de l'adsorbant	47
III.4.1. Purification	47
III.4.1.1.La séparation pulpe- noyau	47
III.4.1.2.Lavage	48
III.4.1.3.Séchage	48
III.4.1.4.Four a moufle	49
III.4.1.5. Broyage	49
III.4.1.6.Tamissage	50
III.5.Caractérisation des pêches	50
III.5.1.AnalysesPhysico-chimiques	50
III.5.2. Détermination du taux d'humidité	51
III.5.3.Détermination la matière sèche (MS)	51
III.5.4.Détermination du taux de cendre(Cd)	52
III.5.5.Détermination La matière organique(MO)	52
III.6.Préparation de la solution nickel	54

III.6.1.Spectroscopie UV-visible	54
III.7. Préparation de la solution de HCL	54
III.7.1. Activation chimique par HCL	55
III.7. 2. Carbonisation	55
III.7. 3. Lavage	56
III.7.4. Stockage de charbon actif	57
III.8.Composition (charbon et charbon actif, mâtereaux bruts	57
III.9.Etablissement de la courbe d'étalonnage:	58
III.10. Etude principale de l'adsorption du nickel sur charbon actif	60
III.10.1.Calcul des quantités adsorbées	60
III.10.2. Effet de la concentration initiale du nickel	61
III.10.3.Détermination du taux d'élimination du nickel	61
III. 11. Isotherme d'adsorption	62
III.11.1. Loi de Freundlich	62
III.11.2. Loi de Langmuir	63
III.11.3.Model Freundlich	64
III.12. Modélisation des résultats de l'adsorption	64
III .12.1 Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre	66
III. 11.2 : Modèle cinétique de pseudo-second-ordre	67
Conclusion générale	70
Référence	73-70

Liste Des Tableaux

Numéro et adresse de la figure	Page
Chapitre I	
Tableau I.01 : Comparaison entre l'adsorption Physique et l'adsorption chimique	08
Chapitre II	
Tableau II.01 : Caractéristiques des principaux adsorbants industrie	28
Tableau II.02 : Répartition des pores d'un adsorbant (DUBININ)	30
Tableau II.03 : Montrent les effets des métaux lourds sur la santé humaine	38
Tableaux II. 04 : Propriétés chimiques et Physiques de nickel	40
Tableau II.05 : Montre leurs quantités dans une tasse de pêches crues	41
Chapitre III	
Tableau III.01 : Les poids pulpe- noyau de la pêche étudié	50
Tableau III.02 : Les caractéristiques de la pêche étudiée	52
Tableau III.03 : Différents volumes de HCL pour l'activation chimique	55
Tableau III.04 : Différents volumes de HCL pour l'activation chimique après carbonisation	56
Tableau III.05 : les résultats de salinité, conductivité, le taux solution minéraux, Phet réelle matériaux bruts et de charbon actif	58
Tableau III.06 : Étalonnage de différentes concentrations de nickel	58
Tableau III.07 : les valeurs des quantités d'adsorption du Charbon Actif sur le nickel	60
Tableau III.08 : certaines valeurs d'élimination de nickel à différentes concentration	61
Tableau III.09 : Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich	64
Tableau III.10 : Les valeurs des constantes de vitesse de l'adsorption du nickel de pseudo-premier et second ordre et coefficients de corrélation	68

LISTE DES FIGURE

Numéro et adresse de la figure	Page
Chapitre I	
Figure I.01: Schéma simplifié représentant le Phénomène d'adsorption	06
Figure I.02 : Les étapes de la cinétique d'adsorption	06
Figure I.03 : Schéma de l'adsorption Physique	07
Figure I.04 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide	10
Figure I.0 5 : Les différents types d'isothermes d'adsorption	11
Figure I.06 : Modèle d'adsorption de Langmuir	20
Figure I.07: modèle d'adsorption de Freundlich en multicouches	21
Chapitre II	
Figure II.01 : Noir du carbone	29
Figure II.02. Représentation schématique de la surface interne est externe du charbon actif	31
Figure II.03 : Représentation schématique des différents types de pores	32
Figure II.04 : charbon actif poudre	34
Figure II.05: Charbon actif granulé	35
Figure II.06: Le nickel	40
Chapitre III	
Figure III.01 : La séparation pulpe- noyau de la pêche	47
Figure III.02 : lavage pulpe- noyau de la pêche	48
Figure III.03 : Séchage des noyaux des pêches	48
Figure III.04: carbonisation des noyaux des pêches	49
Figure III.05 : broyage des noyaux des pêches	49
Figure III.06 : tamisages des noyaux	50
Figure III.07 : noyaux des pêches	53

Figure III.08 : Préparation des solutions sulfate du nickel à différentes concentrations	53
Figure III.09: SpectroPHotomètre UV –visible	53
Figure.III.10: spectre visible du nickel avec différents concentrations	54
Figure III.11 : solution de HCL	55
Figure III.12: l'activation et séchage le charbon	56
Figure III.13 : le charbon après la pyrolyse	56
Figure III.14: étape de lavage de charbon actif	56
Figure III.15: la balance numérique	57
Figure III.16 : le charbon brute et charbon actif obtenues	57
Figure III.17 : charbon actif	58
Figure III.18 : matières bruts	58
Figure III.19 : La courbe d'étalonnage du nickel utilisée	60
Figure III.20 : effet de concentration du nickel sur L'adsorption sur un charbon actif (noix de pêche).	60
Figure III.21: taux d'élimination du nickel à différentes concentration	62
Figure III.22 : Présentation de modèle Freundlich sur l'adsorption de nickel par charbon activé (noix de pêche).	63
Figure III.24: Présentation de modèle Langmuir sur l'adsorption de nickel par un charbon activé (noix de pêche)	64
Figure III.25 : Le modèle de pseudo première ordre pour l'adsorption du nickel sur charbon activé (noix de pêche)	66
Figure III.26: application du modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption du nickel	68

Nomenclature

<u><i>Symbole Signification</i></u>		<u><i>Unité</i></u>
Abs	Absorbance	[g/l]
q _e	Quantité adsorbée par gramme du solide	[mg/g]
q _m	Capacité de rétention mono moléculaire	[mg/g]
K _L	la constante de Langmuir	[L/mg]
C _e	Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption	[mg/l]
C _t	Concentration du colorant à l'instant t	[mg/g]
C ₀	Concentration initiale	[mg/l]
T	Température	[°C]
K _T :	Constante de Temkin	[L.mg-]
K _F	Constante de Freundlich	[mg ^{1-(1/n)} l ^{1/n} g ⁻¹]
q _t	Capacité adsorbée au temps	[mg/g]
K _B	Constante de B.E.T	[Sans unité]
C	concentration au temps	[mg/l]
M	La masse Molaire	[g/mole]
m	Masse de l'adsorbant	[g]
V	Volume de la solution	[L]
R	Rendement	[%]
K ₁	Constante de vitesse du modèle de 1er ordre	[min ⁻¹]
K ₂	Constante de vitesse du modèle de 2eme ordre	[mg g ⁻¹ min ⁻¹]
N _f	Coefficient de Freundlich	

Introduction

général

Introduction général

Les métaux lourds présents dans les eaux usées polluées sont produits par une variété d'activités industrielles liées à l'exploitation minière, à la transformation des métaux, et à l'utilisation de substances contenant des métaux. La pollution de l'environnement par les effluents contenant des métaux lourds est une grande préoccupation; ils ne sont pas biodégradables et ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants, provoquant ainsi des maladies et des troubles [01].

Diverses approches de traitement ont été appliquées et développées pour décontaminer les eaux polluées en métaux lourds. Le procédé conventionnel pour l'élimination de ces métaux est la précipitation, suivie d'une filtration de la boue. Ce traitement Physico-chimique est le plus largement appliqué en raison de son équipement simple, à faible coût, et de sa capacité de traiter un grand volume d'eaux usées. Néanmoins, cette méthode présente de nombreux inconvénients, entre autre, son inefficacité dans le traitement des eaux usées contenant de faibles concentrations de métaux lourds. La technique d'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des métaux lourds, et est devenue une méthode de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Son principe repose sur la fixation des métaux sur un matériau solide, dit adsorbant. Au cours des dernières années, une grande variété de matériaux a été étudiée comme adsorbants à faible coût pour l'élimination des métaux lourds de l'eau, tels que le charbon actif [01].

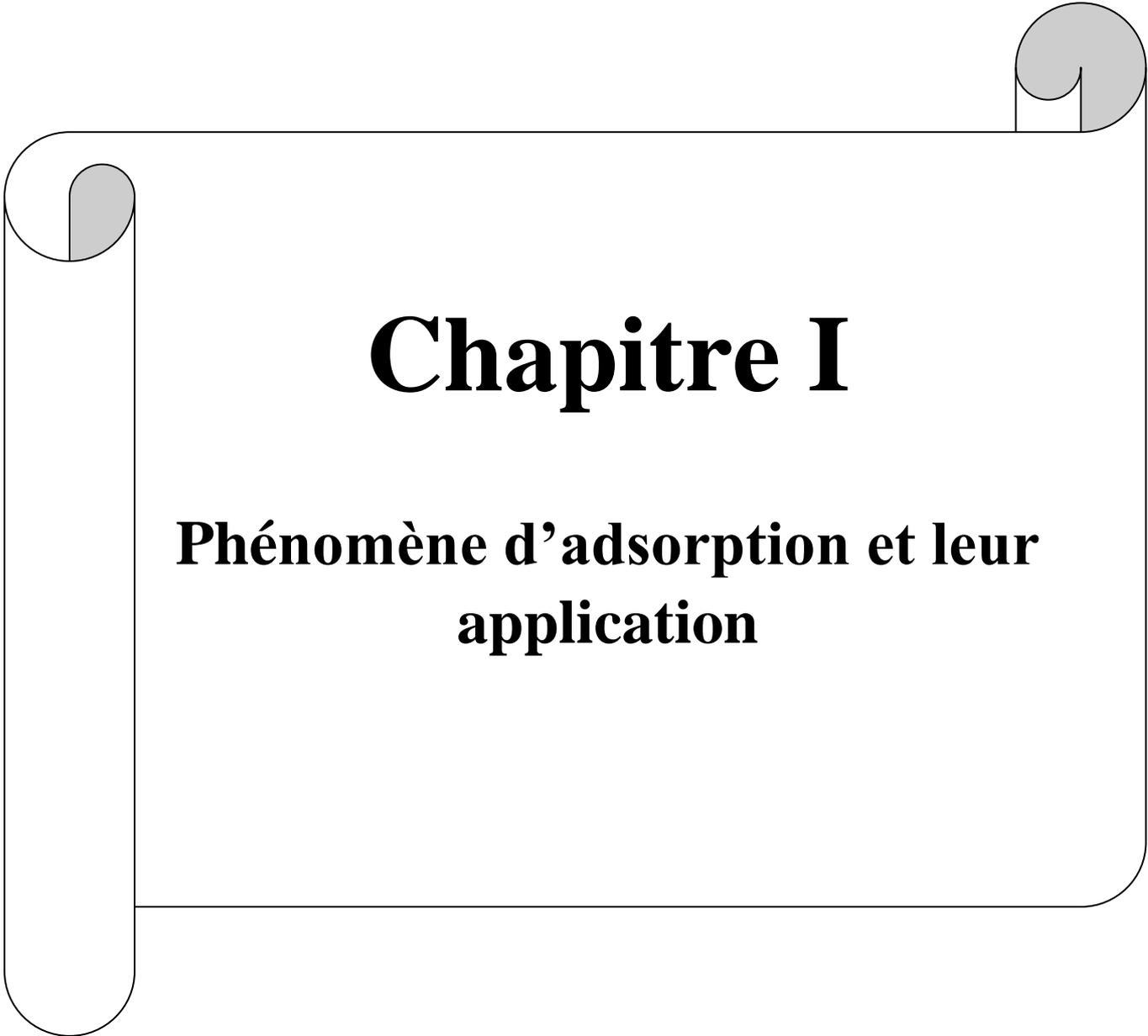
Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponibles localement, biodégradables, fabriqués à partir des sources naturelles. Ces dernières années, les charbons actifs fabriqués à partir des résidus d'agricultures ont été largement utilisés comme adsorbants pour traiter les effluents riches en métaux lourds en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption [01].

Notre travail s'inscrit dans cette optique. Il porte sur la valorisation des noyaux de pêche comme adsorbant dans l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse tels que nickel. Le développement de ce mémoire est articulé autour de trois grandes parties :

- **Le première chapitre**, traite d'une façon générale sur le Phénomène d'adsorption ces différents types, son mécanisme comme nous avons expliqué les facteurs et sa cinétique ; les paramètres intervenant dans ce processus ont été également cités. Nous avons consacré une partie aux isothermes d'adsorption et leur modélisation, et utilisation, avantages, inconvénients, application.

Introduction général

- **Dans le deuxième chapitre**, nous avons consacré sur les différents types des adsorbants et utilisation ; avantages ; inconvénients. Industrielles notamment le charbon actif, leur méthode de préparation, les propriétés principales de ce charbon et les différents domaines d'applications. Ce chapitre est consacré aussi l'étude de la pollution par les métaux lourds, Les propriétés, l'utilisation et la toxicité des métaux lourds ont été évoqués ; définition et les propriétés du nickel son comme.
- **Le troisième chapitre**, il représente les expériences réalisées au laboratoire. Les taux de cendre, taux d'humidité ; matière sèche, matière organique sont étudiés. La modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo première ordre et le modèle de Langmuir décrit correctement les isothermes d'adsorption. À la fin, nous dégagerons une conclusion générale à partir des résultats obtenus dans ce travail.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the rolled-up ends, framing the text.

Chapitre I

**Phénomène d'adsorption et leur
application**

I.1. Introduction :

C'est un Phénomène Physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la Surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [02].

La nature de la surface adsorbant va jouer un rôle essentiel dans ce Phénomène. Si S correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et A les espèces adsorbées dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbantes selon la réaction suivante :



I.2. Historique :

Depuis très longtemps, les solides poreux sont connus pour leur capacité à retenir des quantités plus ou moins importantes de gaz condensables. En 1777, FONTANA avait remarqué que du charbon fraîchement calciné puis refroidi était capable d'adsorber plusieurs fois son propre volume de différents gaz. Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par KAYZER pour décrire le Phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme « absorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir. Alors, tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce Phénomène constitue « L'adsorption ».

Face au nombre toujours croissant de micropolluants dans les eaux brutes, on devrait sans doute recourir de plus en plus aux procédés d'adsorption pour affiner les eaux de distribution [03].

I.3. Généralités sur l'adsorption :

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des méthodes de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et Pharmaceutiques. L'adsorption est un Phénomène Physico-chimique interracial et réversible. Elle peut être

définie comme étant le Phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par des forces d'interaction faible de type *Van Der Waals*. Donc l'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [04].

I.4. Notion de sorption :

La sorption est l'action d'adsorber ou de désorbier. Elle résulte de l'action de molécules de gaz ou de liquide mises en contact avec un matériau solide et qui adhèrent à sa surface. Les différents mécanismes conduisant à une sorption sont [05]:

- 1-L'échange d'ions;
- 2-La complexations de surface;
- 3-Les précipitations de pluie de surface ;
- 4-L'absorption (intégration des solides dissous dans la matrice) ;
- 5-La diffusion dans la Phase solide;
- 6-adsorption.

I.5. Définition du Phénomène d'adsorption :

Le Phénomène d'adsorption est un Phénomène de dépôt de molécules en Phase fluide (l'adsorbat) sur une surface solide (l'adsorbant). Tous les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes proportions. Cela entraîne un Phénomène de séparation. Depuis le début des années soixante, les procédés de séparation par adsorption sont devenus des opérations industrielles courantes. Ils sont conçus autour d'un ou plusieurs lits fixes de solide adsorbant, aussi appelés colonnes d'adsorption. Ce sont des cylindres remplis de particules de solide adsorbant. Un mélange fluide s'écoule le long de ce lit dans lequel les différents constituants sont séparés [06].

On appelle adsorption, la rétention de molécules de gaz sur une surface solide (à différencier de l'absorption : rétention d'un gaz dans un liquide). Les interactions responsables de l'adsorption sont des forces de Van Der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être rompues « facilement ». La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz : elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable Phase liquide, surtout dans les micropores (Figure01).

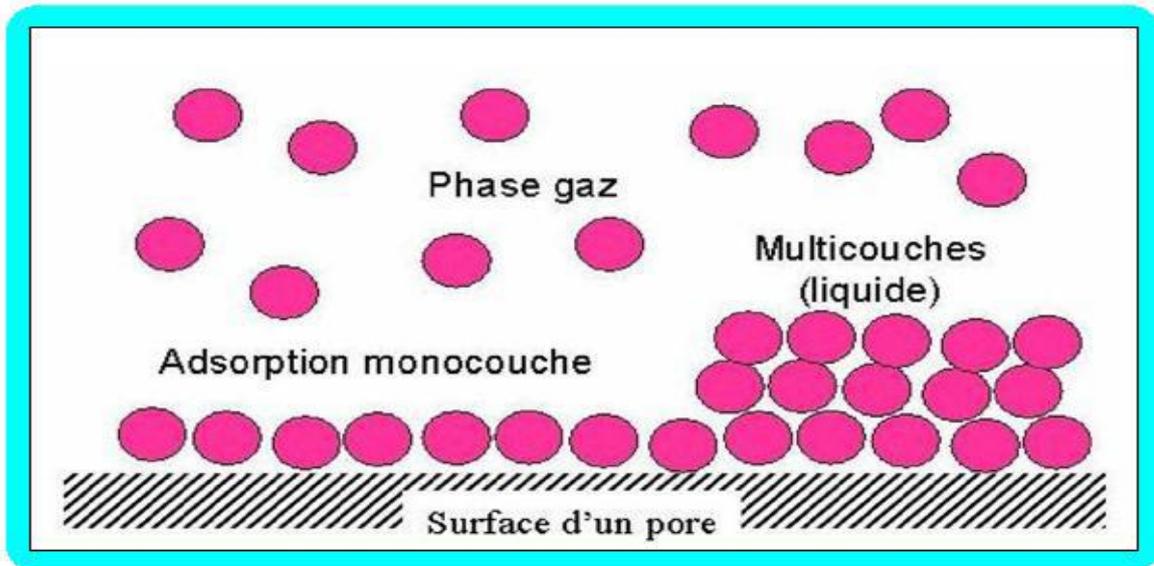


Figure I.01: Schéma simplifié représentant le Phénomène d'adsorption [06].

I.6. principe de l'adsorption :

repose sur l'accumulation à la surface ou à l'intérieur du charbon(dans les pores) des molécules contenues dans l'eau ou dans l'air à traiter. Ceci est possible grâce aux interactions Physiques et chimiques entre la surface du charbon et les molécules à adsorber.

L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes :

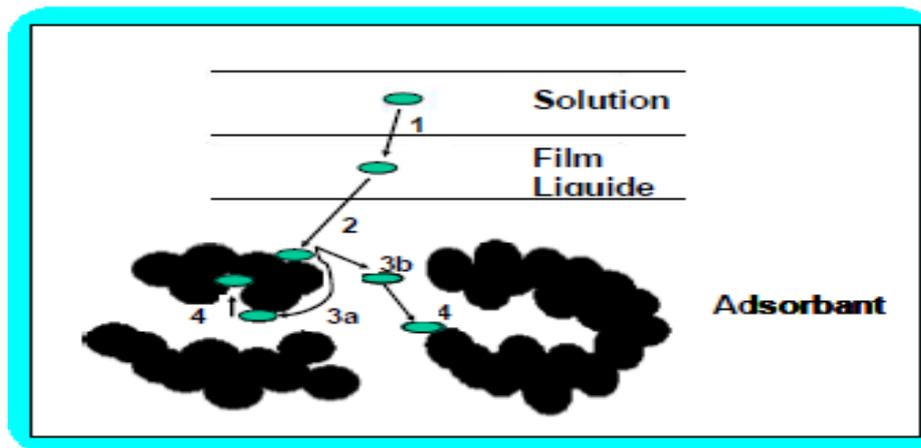


Figure I.02 : Les étapes de la cinétique d'adsorption [07].

- 1-Transfert de la particule (Phénomène très rapide) ;
- 2-Déplacement de l'eau jusqu'à être au contact du charbon (rapide) ;
- 3-Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration (étape assez lente) ;
- 4- Adsorption dans un micropore (très rapide). [07].

La capacité d'adsorption d'un matériau dépend, entre autres, de sa surface interne. Celle du charbon actif est très grande (entre 500 et 1500 m²/g) ce qui le rend idéal pour cet usage.

Le niveau d'activité de l'adsorption dépend également de la concentration et la polarité des polluants à traiter dans l'eau, de la température (Lenntech, 2004) et du type de charbon utilisé.

I.7. types de l'adsorption :

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption: la Physisorption (adsorption Physique ou adsorption de van der Waals) et la chimisorption (adsorption chimique ou adsorption activée).

I.7.1.Physisorption (adsorption Physique) :

L'adsorption Physique est un Phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la Phase liquide, ces forces attractives sont de nature Physique, telles que les forces de Van Der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules et opèrent à des énergies faibles de l'ordre de 2 à 6 k.cal.mol⁻¹. Il n'y a pas de formation de nouvelles liaisons, mais elle résulte de la présence des forces intermoléculaires qui agissent entre deux particules voisines [08]. Ce Phénomène est observé essentiellement dans la condensation de molécules gazeuses sur la surface du solide et il est favorisé, en conséquence, à des basses températures.

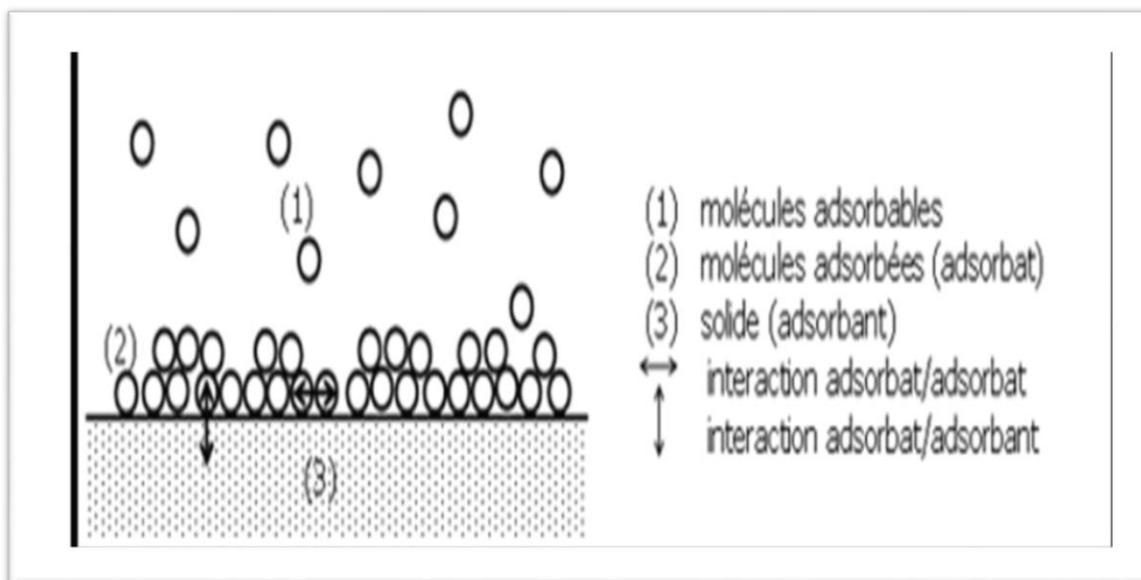


Figure I.03 : Schéma de l'adsorption Physique [08].

I.7.2.chimisorption (adsorption chimique) :

Dans ce cas, l'adsorption met en jeu des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une

distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique.

Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la Physisorption. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 20 et 100 kcal/mol et l'adsorption est irréversible.

La chimisorption se caractérise par :

- ❖ Un équilibre long à atteindre entre la Phase adsorbée et le milieu fluide.
- ❖ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- ❖ Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (De 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption Physique.
- ❖ La non-réversibilité. [09].
- ❖ Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption Physique

I.7.3 .Différences entre l'adsorption Physique et chimique :

Tableaux .I.01 : Comparaison entre l'adsorption Physique et l'adsorption chimique [10].

Propriété	Adsorption Physique	Adsorption chimique
-Chaleur d'adsorption	Environ 5Kcal/mol	Environ 10Kcal/mol
-Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaison entre gaz –solide	Physique	Chimique
- spécificité cristallographique	Processus non spécifique (pratiquement indépendant de la géométrie atomique extérieure)	Processus spécifique
-Désorption	Facile	Difficile

-La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
-La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
- Les énergies de liaison	0 et 40 KJ/mol	>40 KJ/mole
- prise de saturation	Phénomènes multicouches la quantité d'adsorbat enlevée dépend davantage de l'adsorbat que sur l'adsorbant	Phénomènes monocouche dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat

I.8.Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (I.4) 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. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [11] :

1- Diffusion de l'adsorbat : de la Phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;

2-Diffusion externe: granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide

3-Diffusion interne : granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;

4-Réaction d'adsorption : au contact des sites actifs ; une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

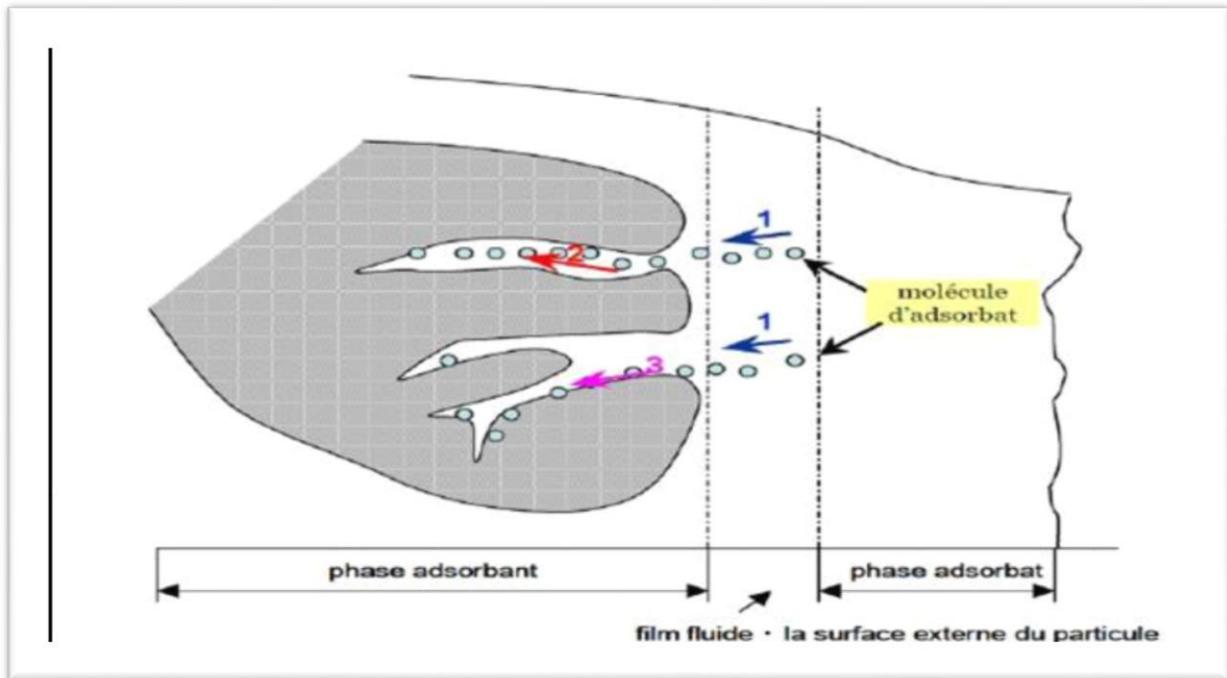


Figure I.04 : Mécanisme du transport d'un adsorbât au sein d'un grain du solide [11].

- ➡ 1- Diffusion externe.
- ➡ 2 -Diffusions internes (dans les pores).
- ➡ 3 -Migration en surface.

L'évolution de la quantité d'adsorbât fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes qui permettent de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques.

I.9. Isothermes d'adsorption :

Les systèmes adsorbant /adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent caractérisés par leur comportement isotherme. Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations en masse, nombre de mole ou en volume du substrat adsorbé (gaz, liquide ou solide dissout dans un solvant) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en Phase liquide) ou de la pression (en Phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations Mathématiques [12].

I.9.1 Classification des isothermes :

Il existe différents types d'isothermes classées selon IUPAC, leurs allures sont présentées dans la figure(05).

***L'isotherme de types I :**

Le milieu ne contient que des micropores saturés, appelée aussi isotherme de Langmuir, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption monocouche.

***L'isotherme de type II :**

Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaisseur progressive de la couche adsorbée.

***L'isotherme de type III :**

Le milieu est de même type que pour les isothermes de type II, mais les interactions (milieu poreux : gaz adsorbé) sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

***L'isotherme de type IV :**

Elle correspond à un milieu méso poreux dans lequel se produit un condensat capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en générale une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.

***L'isotherme de type V :**

Le milieu est de même type que pour l'isotherme de type IV, mais les interactions (milieu poreux / gaz adsorbé) sont faibles, ce type d'isotherme est rarement rencontré.

***L'isotherme de type VI :** Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches se forment les unes après les autres.

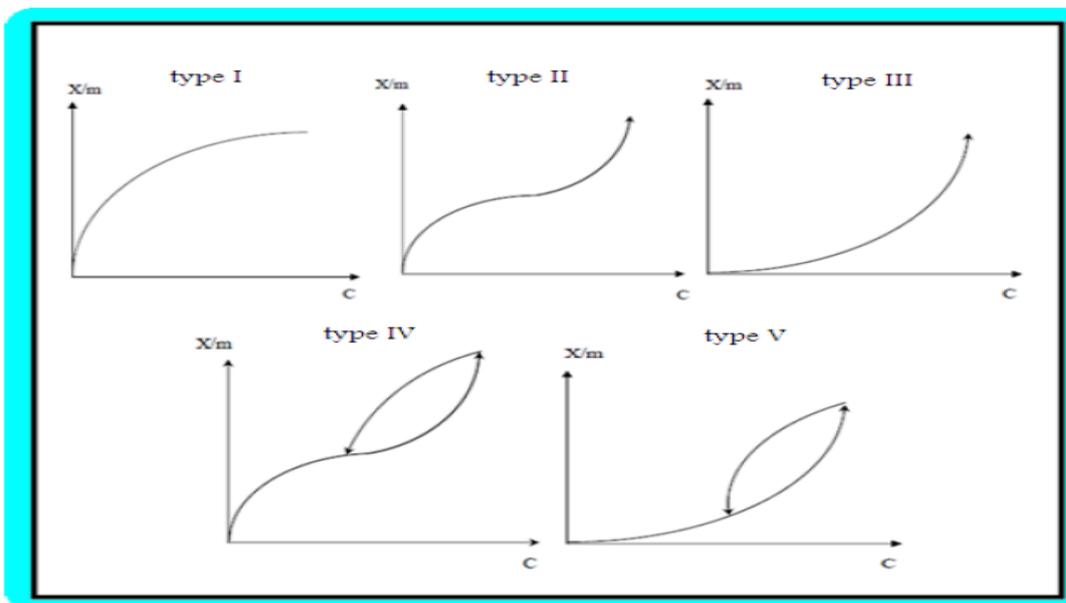


Figure I.0 5 : Les différents types d'isothermes d'adsorption [12].

I.10.Principaux facteurs influençant sur l'adsorption :

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont.

I.10.1.Facteurs caractérisant l'adsorbant :**I.10.1.1. La surface spécifique :**

La surface spécifique une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé. [13].

I.10.1.2. Porosité :

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux. Toutefois, pour les composés pour lesquels les interactions soluté charbon sont principalement de nature Physique, le volume poreux, la surface spécifique et la taille des pores ont plus d'effet sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface du charbon. [14].

I.10.1.3. La polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, Phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydroPHobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydroPhiles (gel de silice, alumine...) [08].

I.10.1.4. Solubilité de l'adsorbat :

Les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. Et aussi l'existence de certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique. [15].

I.10.1.5. La structure de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption. [13].

I.10.2. Facteurs liés à la Physico-chimie de la solution :

I.10.2. 1. Masse de l'adsorbat :

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc la probabilité d'être adsorbées est plus grande. [16].

I.10.2.2. PH :

L'adsorption qui est un Phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à sa morphologie et à sa charge. La charge de surface est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le PH de la solution. En effet quand le PH est faible la prévalence en solution des H^+ favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire (OH élevés) la charge nette de surface sera négative. [17].

I.10.2.3. température :

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures. [18].

I.10.2.4. Cas des mélanges :

Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption (Edeline, 1992). [17].

I.10.2.5. Masse de l'adsorbant :

l'influence de la masse est également en fonction de la porosité du substrat. [16].

I.10.3. Facteurs caractérisant l'adsorbat :

L'effet de la nature de l'adsorbat sur le processus d'adsorption est décrit par les règles suivantes :

- Règle de *Lune Delius* : « moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée ».
- Un adsorbat polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant selon lequel es plus polaire.

- De façon générale, un adsorbat non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbat ionisé. [19].

I.10.4. Les facteurs extérieurs :

*-Etant donné que le Phénomène d'adsorption est exothermique, l'augmentation de la température entraîne la diminution de la capacité d'adsorption.

*-La présence de plusieurs molécules dans une solution va induire une compétition entre elles-ci. En eau naturelle, la compétition est importante entre les micropolluants (Concentration maximum de quelques $\mu\text{g/L}$) et la matière organique naturelle occupe les macropores (plus de 50nm de diamètre) du charbon du fait de leur grande taille. Cette position entraîne la diminution du nombre de sites d'adsorptions accessibles aux plus petites molécules (pesticides). La matrice organique a donc pour effet de diminuer la surface spécifique du charbon. [20].

I.10.5. Facteurs influençant la cinétique d'adsorption :

La vitesse d'adsorption est d'autant plus grande que :

I.10.5.1. Concentration :

Pour les faibles concentrations de produits dissous le taux d'adsorption suit généralement la loi de Freundlich, avec l'accroissement de la concentration, on observe parfois que l'adsorption passe par un maximum puis décroît pour devenir négative mais il est difficile de prévoir de façon quantitative la variation de la vitesse d'adsorption en fonction de la concentration de la substance dissoute. [21].

I.10.5.2. La taille des molécules:

La taille de la molécule adsorbée doit être plus petite que le diamètre du pore d'adsorbant pour que l'adsorbat puisse se diffuser rapidement dans les pores et atteindre le site d'adsorption jusqu'à la saturation. Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux ; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses. [22].

I. 10.5.3. pKa :

Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le Ph conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. [15].

I.10.6. Autres facteurs :

I.10.6.1. Vitesse d'adsorption : L'adsorption Physique en Phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en

solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse.

C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides. [23].

I.10.6.2. La durée du contact : détermine le taux d'élément adsorbé, La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court. [19].

I.10.6.3. Orientation des molécules :

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et Les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est 20.5 \AA^2 par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat 114 \AA^2 , dans les deux cas on obtient une isotherme de type Hans les pores les plus petits. [02].

I.10.6.4. nature de l'adsorbat :

Pour qu'il ya une bonne adsorption il faut qu'il y' ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires. [21].

I.10.6.5. Nature de l'adsorbant :

Etant donné que les substances à adsorber doivent se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en Phase liquide, a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en Phase gazeuse. [23].

Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe,ant à leur surface interne, elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'undiamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz. Alors quel'adsorption en Phase gazeuse s'opère en lit fixe. L'adsorption en Phase liquide s'effectue dans la plupart des cas par mélange; l'adsorbant étantintroduit dans la solution a l'état pulvérulent.

I.11. adsorbants :

I.11.1. adsorbants : propriétés générales

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terresdécolorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La premièreguerre mondiale vit apparaitre les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les aluminesactivées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des

zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A côté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés. Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et pouvant atteindre quelques milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm. Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière. [24].

I. 11. 2. Définition d'un adsorbant :

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et jusqu'à ou plus de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) afin de maximiser la capacité d'adsorption (quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant). [24].

I.11.3. Critères de sélection des adsorbants :

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères : [26].

*-Capacité

Il s'agit des quantités adsorbées des constituants à éliminer.

*Sélectivité

Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants.

*-Régénérabilité

Pour les procédés avec régénération *in situ*, les adsorbants doivent être faciles à régénérer.

*-Cinétiques

La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et diminuer les investissements.

*-Résistances mécanique, chimique et thermique

Les adsorbants doivent être résistants à l'attraction, au changement de conditions opératoires et aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.

*-Coûts de fabrication

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

I.11.4. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants :

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption. Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'une molécule donnée à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant.

De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption. L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger: surface, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité... [11].

I.11.5. Capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption est la quantité de polluant que le matériau peut adsorber dans des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmole) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec. L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbât, au terme d'un temps de contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption. Grace aux essais effectués à température constante, le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques. [05].

I.11.6. Concept d'isotherme d'adsorption :

L'étude de l'adsorption d'un soluté par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de soluté retenue par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression P (gaz), de la concentration (liquide) et de la nature du gaz et du solide. Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) de substrat adsorbé (gaz ou liquide) par la masse d'adsorbant en fonction de la concentration (en Phase liquide) ou de la pression (en Phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous forme d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement de [27] :

- *- Déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- *- Identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- *- Choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

I.12. Cinétique d'adsorption:

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la Phase liquide à la Phase solide [05].

Les vitesses d'adsorption sont beaucoup plus faibles en Phase liquide qu'en Phase gazeuse. Cette cinétique relativement lente se traduit par des délais assez importants pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

I. 12.1. Modèles de la cinétique d'adsorption :

Pour modéliser la cinétique d'adsorption des solutés sur une surface solide, plusieurs modèles décrivant la diffusion des solutés à la surface et dans les pores des particules ont été développés. Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a trois modèles sont généralement utilisés pour approcher les données expérimentales basés sur :

- *- La composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre ;
- *- Sur la diffusion ; la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire. [14].

I.13. Modélisation de l'adsorption :

Le Phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations.

I.13. 1. Modèle de Langmuir :

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le modèle proposé par Langmuir est le plus simple, il repose sur un certain type d'hypothèses et de critères [27] :

Une seule couche monomoléculaire se forme sur le solide et est adsorbée (*figure I.6*).



Figure I. 06 : Modèle d'adsorption de Langmuir [27].

- *-Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergétiquement équivalents
- *-Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule
- *-Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- *-L'équation de Langmuir s'écrit comme suit

$$q_e = x/m = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \dots \dots \dots I.1$$

Où :

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

q_m : quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant (mg /g).

C_e : concentration à l'équilibre en soluté de la solution (mg/L).

K_L : constante de Langmuir.

*-Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbée, Le terme $K_L \cdot C_e$ tend vers zéro.

L'équation de Langmuir devient :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \dots \dots \dots I.2$$

*-Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $K_L \cdot C_e$ devient largement supérieur à 1, l'équation est réduite à :

$$q_e = q_m \dots \dots \dots I.3$$

*-La linéarisation de l'équation de Langmuir donne

$$1/q_e = (1/q_m \cdot K_L) (1/C_e) + (1/q_m) \dots \dots \dots I.4$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $(1/q_m \cdot K_L)$ et d'ordonnée à l'origine $(1/q_m)$, ce qui permet de déterminer les deux paramètres d'équilibre de la relation et qui sont q_m et K_L .

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimension (RL), appelé aussi l'intensité d'adsorption. Pour l'isotherme de Langmuir, cette constante est calculée selon de l'équation suivante :

$R_L = 1 / (1 + K_L C_0)$I.5

Où :

1- $0 < R_L < 1$ indique que l'adsorption est favorable ;

2- $R_L > 1$ l'adsorption défavorable ;

3- $R_L = 1$ adsorption linéaire ;

4- $R_L = 0$ adsorption irréversible

I.13. 2. Modèle de Freundlich :

Ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles [04]. L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite (Figure I.7).



Figure I.07: modèle d'adsorption de Freundlich en multicouches [04].

L'équation du modèle est empirique et largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme comme suit :

$q_e = x/m = K_f + (1/n_f) \ln C_e$I.5

Où :

q_e: quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg /g) **K_f** et **1/n_f** : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté.

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

*-La transformation linéaire permettant de vérifier **GENERALI**

la validité de cette équation est obtenue par passage à l'échelle logarithmique :

$\ln q_e = \ln k_f + (1/n_f) \ln C_e$I.5

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

C. $1/n=1$ l'isotherme est linéaire de type

S. $1/n > 1$ l'isotherme est convexe de type

L. $1/n < 1$ l'isotherme est concave de type

$1/n \ll 1$ l'isotherme est de type **H.**

I.13. 3. Modèle de Temkin :

Temkin et al, (1940) [28] ont considéré les effets de quelques interactions indirectes adsorbant/adsorbant sur isothermes d'adsorption et ont proposé qu'en raison de ces interactions la chaleur de l'adsorption de toutes les molécules dans la couche diminue linéairement avec le taux de recouvrement. L'isotherme de Temkin a été utilisée sous la forme suivant :

Ou :

$$q_e = (RT/b_t) \ln (A_t C_e)$$

b_t (J mol⁻¹) et A_t (L mg⁻¹) sont des constantes d'isotherme de Temkin. En outre, T est la Température absolue en K et R la constante des gaz parfaits : 8.314 J/mol.K.

I.14. Utilisation de l'adsorption :

Les principales utilisations d'adsorption sont :

1-Séparation et purification des gaz : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants.

2-Séparation liquides : la fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.

3-Traitement des eaux issues des différentes industries agroalimentaires, textiles...etc.) [12].

I.15. Les avantages et inconvénients

I.15.1. Les avantages :

*-Réduction efficace de la couleur.

*-Technologie simple.

*-Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants. [29].

*- Simple

*- Economique [30].

I.15.2. Les inconvénients :

*- Investissement et coût de fonctionnement élevés.

*- Lent et limité en volume.

*- Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible.

*- Sélectif.

*- Formation de boue. [29].

*- Non spécifique. [30].

*- Désorption d'enzyme.

*- Contamination.

I.16. Application de l'adsorption :

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

*- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes;

*- La rétention des composants à très faible concentration, par exemple des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité;

*- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

1- Le séchage, purification et désodorisation de l'air et des gaz;

2- Le raffinage des produits pétroliers;

3- La catalyse de contact;

4- La récupération des solvants volatils exemple de l'alcool dans le processus de fermentation;

5- La décoloration des liquides;

6- La chromatographie gazeuse [31].

Il concerne l'élimination de deux familles de composés mal ou non biodégradables :

* Les composés aromatiques relativement volatils et bien adsorbés, dans la mesure où la température de l'eau est située très dessous de leur température d'ébullition.

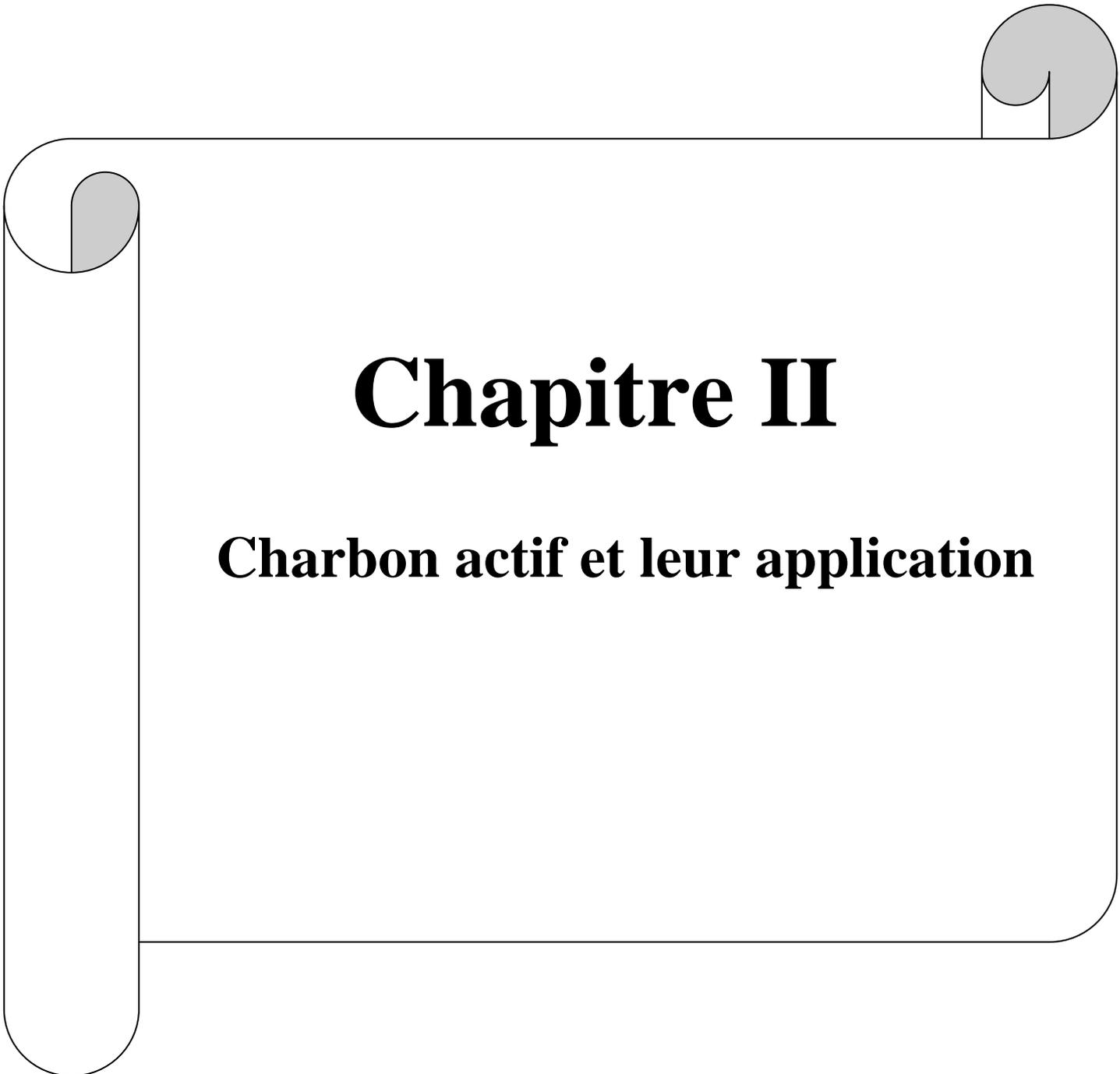
* Les composés à masse molaire élevée, les composés d'addition chlorés, phosphorés, ou même nitrés, et les hydrocarbures poly aromatiques .

Dans le cas de la purification de liquides par adsorption, les applications sont multiples. On trouve par exemple :

*Le traitement des eaux potables sur un lit de charbon actif granulaire pour enlever les goûts et odeurs résiduelles.

*La décoloration des liqueurs de sucrerie pour obtenir un sucre blanc.

*L'élimination de polluants dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and a light gray shaded area on the left side. The scroll is unrolled, with the top edge curving upwards and the bottom edge curving downwards. The text is centered within the unrolled portion of the scroll.

Chapitre II

Charbon actif et leur application

II. 1. Introduction :

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est considéré par l'US Environmental Protection Agency comme une des meilleures technologies de «Control environnemental ». Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbant/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la Phase de régénération. [28].

II.2. Historique :

Les propriétés purificatrices du charbon sont connues depuis des milliers d'années. Ses premières applications commerciales sont nées de la canne à sucre, à la fin du dix-huitième siècle. Les charbons actifs, ont été les premiers parmi les matériaux adsorbants à être utilisés à l'échelle industrielle notamment pour la décoloration de sirop de sucre en Angleterre dès 1794. Suite à la première guerre mondiale (usage du masque à gaz) et à l'évolution industrielle du XX^{ème} siècle, les charbons actifs ont fait l'objet de nombreuses recherches leur permettant de devenir un produit industriel conventionnel, mais aussi de haute technologie.

Ils sont actuellement utilisés dans un grand nombre de procédés de traitement de l'eau. La production mondiale en Europe et en Amérique du Nord, se situait à 500 000 tonnes environ, en 1992. Le charbon, classiquement utilisé comme combustible, est actuellement utilisé pour son haut contenu en carbone et ses propriétés spécifiques, notamment dans la fabrication des électrodes, des fibres de carbone, des catalyseurs et comme matière première pour l'élaboration des adsorbants sous la forme de charbon activé. [03].

II.3. Généralités sur le charbon actif :

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Ce pendant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m² g⁻¹, atteignant même quelques milliers de (m².g⁻¹).

Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées. [20].

II.4. différents types d'adsorbants :

Les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse développée, ce qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles sont les suivants: [32].

II.4.1. zéolithes :

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

II.4.2. Gels de silice :

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

II.4.3. Alumines activées :

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

II.4.4.Argiles :

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

Tableaux II.01: Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [24].

Adsorbants	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Tailles des pores (nm)	porosité interne
Charbonactif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolites	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

II.5.Définition Charbon actif :

Le charbon actif est un matériau adsorbant préparé à partir de la carbonisation du bois. Il est l'un des premiers matériaux adsorbants utilisé à grande échelle. L'utilisation du charbon remonte à l'antiquité. Dans le cadre de la médecine et du traitement des odeurs, les propriétés d'adsorption des charbons actifs ont été utilisées par les Égyptiens dans les années 1550 avant Jésus Christ. Un siècle plus tard, les Phéniciens furent les précurseurs de son utilisation pour rendre l'eau potable (**Tatienne, 2011**). Actuellement son utilisation est très variée dans les domaines comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agroalimentaire, mais aussi dans le traitement des effluents. Les utilisations les plus courantes de ce matériau en tant qu'adsorbant sont le traitement de l'eau des stations d'épuration et des gaz. L'adsorption sur CA est mise en évidence lorsque l'effluent n'est pas contient des éléments toxiques organiques ou non, susceptibles de perturber l'environnement biodégradable ou lorsqu'il contient des immédiat.

L'adsorption sur CA est peu couteuse environ 200 dollars US au maximum par million de litre, par rapport aux autres méthodes utilisées dans le traitement des

effluents aqueux telles que l'osmose inverse, l'électrodialyse, l'échange d'ions dont le coût est de 450 dollars US par million de litres (Imran et al. 2007) [33].



Figure II.01 : Noir du carbone [33].

II.6. Régénération : La régénération a pour but d'éliminer de la structure poreuse du charbon, les composés préalablement adsorbés. La régénération peut s'effectuer de différentes façons :

- **régénération à la vapeur** : cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon.
- **régénération thermique** : cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. La régénération thermique consiste en un séchage, une désorption thermique des composés et un traitement à température élevée (650 à 980°C) en présence de quantités limitées de vapeur d'eau, de gaz d'échappement et d'oxygène. Il y a une perte de charbon de l'ordre de 7 à 10%.

➤ **régénération chimique** : Il s'agit d'une régénération acide ou basique, ou par oxydation chimique ou par utilisation d'un solvant d'extraction. [34].

II.7. Propriétés Physico-chimiques du charbon actif :

II.7.1. Propriétés Physiques : Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés Physiques telle que :

II.7.1.1. Les tailles des pores et le volume poreux d'un charbon actif :

La classification des pores proposée par DUBININ et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies dans le Tableau I.2. [35].

Tableau II.02 : Répartition des pores d'un adsorbant (DUBININ). [35].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Méso pores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

II.7.1.2. Structure poreuse :

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en cm³.g⁻¹, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. [24].

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- méso pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

II.7.1.3. Surface spécifique :

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 m².g⁻¹. Notons que ce sont essentiellement le micro et méso pores qui créent de la surface. La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est

recouverte par une monocouche de molécules. La surface spécifique dépend directement de la porosité ; plus la microporosité est grande plus la surface spécifique est importante.

Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure 8). La première est la surface microporeuse S_{mi} représentée par les parois des micropores; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme et est reliée au volume W_o et à la largeur L par la relation n°10. [34]. La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe S_e qui comprend les parois des méso pores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m²/g environ.

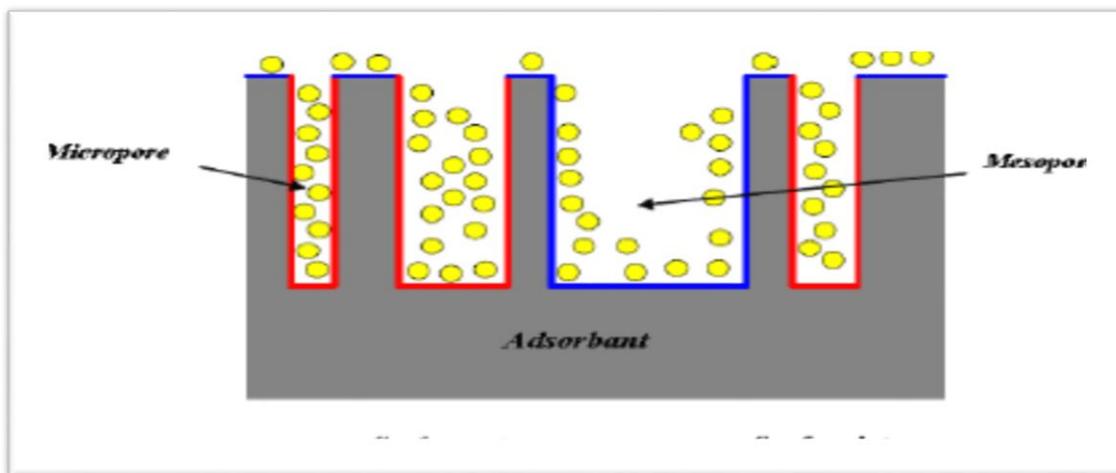


Figure II.02 : Représentation schématique de la surface interne et externe du charbon Actif [34].

II.7.1.4. La capacité d'adsorption d'un charbon actif (capacité utile) :

Plusieurs essais standardisés ont été définis pour caractériser la capacité d'adsorption d'un charbon actif notamment :

- *- L'indice de Phénol déterminant l'efficacité d'un charbon actif pour l'élimination des goûts et odeurs. [35].
- *- L'indice d'iode caractérise les performances du charbon actif pour l'élimination des composés à faible poids moléculaire (diamètre effectif de la micro pores inférieure à 40 Å)

II.7.2. Propriétés chimiques :

II.7.2.1. Composition du charbon actif :

Le charbon actif est constitué principalement de 87 à 97 % de carbone. Il contient aussi des éléments comme l'hydrogène, l'oxygène, le soufre et l'azote et divers éléments provenant soit de la matière première, soit du prétraitement (ajout de catalyseurs). [36].

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les

tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- les **micropores** de diamètre inférieur à 2 nm ;
- **mésopores** de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- **macropores** de diamètre supérieur à 50 nm ;

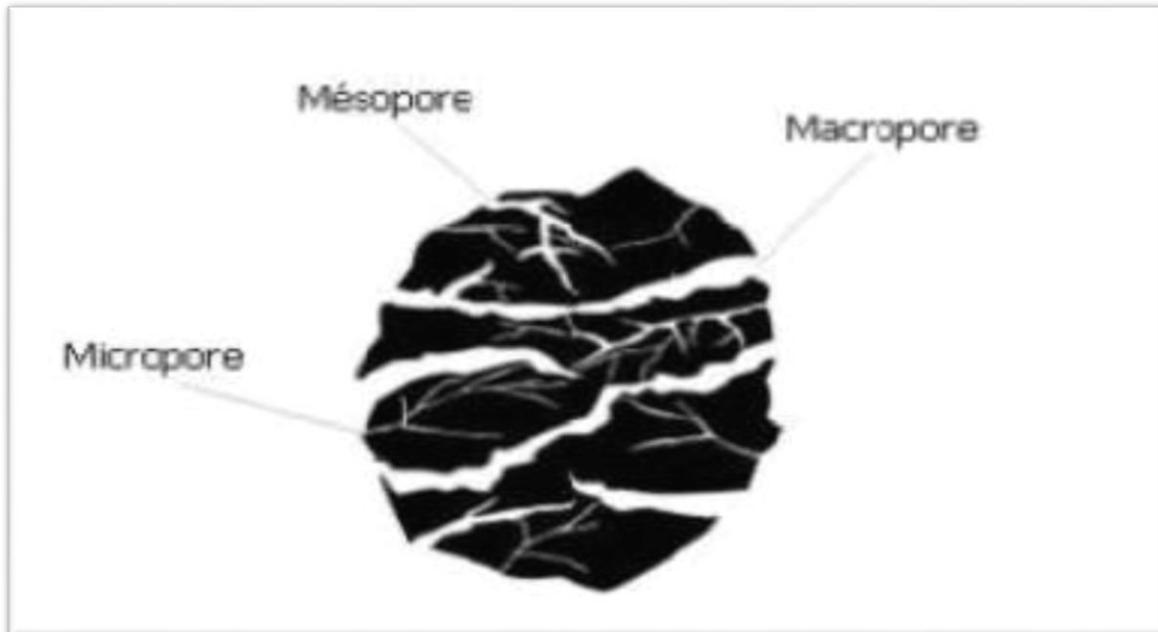


Figure II.03 : Représentation schématisée des différents types de pores [36].

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le Phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption

II.7.2.2.Fonctions de surface du charbon actif :

L'hétérogénéité chimique du charbon actif est donc principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygénés, qui lui confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (Ph de la solution) sa charge électrique. [26].

II.7. 3.Autres Propriétés :

***-La dureté :** Elle représente la résistance au tassement, à la friction et aux vibrations pendant la Phase de lavage. [07].

***-La densité :** Plus le charbon n'est activé, plus il est léger. La densité indique le niveau d'activation du charbon actif. Elle conditionne l'efficacité des traitements et c'est

également un élément déterminant de son prix. La densité du charbon actif utilisé pour le traitement de l'eau est en général comprise entre 0.20 et 0.55 g/cm³. L'expérience montre que quand la densité est supérieure à 0.35 g/cm³, le lit du charbon actif fonctionne mieux. (RICHARD Y., 1970s).

*- **Indice d'iode** : La performance du charbon actif est évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode, prise comme substance de référence. L'indice est proportionnel au nombre de micropores. Plus il est grand, meilleur est le niveau d'activation et donc meilleure sera la capacité d'adsorption.

*- **La teneur en cendres** : Elle est importante car elle peut gêner la mise en place du charbon. La teneur en cendres du charbon actif appliqué au traitement de l'eau devra être la plus basse possible, surtout si l'eau est dure, et en aucun cas, dépasser 10%. (RICHARD Y., 1970s).

II.8. Sources du charbon actif :

Le charbon actif obtenu à partir de biomasses ou de sous-produits agricoles qui coûtent moins cher que les charbons actifs issus de matières fossiles, peut être fabriqué à partir de beaucoup de substances ayant une grande teneur en carbone comme les coques de grains, les déchets de maïs, les coques de noix. A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour les procédés de protection de l'environnement suscite une recherche Complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. Parmi les matières de base (précurseurs) utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la sciure de bois, la tourbe, le lignite, la houille, la cellulose, les résines échangeuses d'ions épuisées telles que les polymères styrène - di vinylbenzène, les résines Phénol formaldéhyde, les pneus automobiles usagés, les boues et le marc de café. Le charbon actif préparé à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix, les noyaux de fruits, les coques d'amande, les noyaux d'olives, les noyaux de pêches et la coque de pécan]. Les sous-produits agricoles de grains d'haricot et de coton sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : l'épi de maïs ; cosses de riz et cosses de graines de soja sont disponibles facilement dans beaucoup d'endroits. Le charbon actif peut être préparé à partir d'une diversité de matrices carbonées Des chercheurs ont mis au point un procédé efficace pour la préparation de charbon actif à partir de la sciure de bois et

de bagasse de canne à sucre par imprégnation de ces sciures dans l'acide Phosphorique ou la soude caustique. [37].

II.9. Mise en forme du charbon actif :

L'utilisation du charbon actif est de plus en plus variée (purification, dépollution, décoloration, désodorisation, récupération, catalyse, protection, extraction...). A la diversité des applications répond la diversité des charbons actifs. En fonction des contextes d'applications envisagées et de la granulométrie, on distingue : les charbons actifs en poudre (CAP), les charbons actifs en grains (CAG). [33].

II.9.1. définition Charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres (100 μm) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide. [18].



Figure II.04 : charbon actif poudre [18].

II.9.1.1. Utilisation du charbon actif en poudre :

Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification. Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'une inter-oxxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue. [37].

II.9.1.2. Avantages du charbon actif en poudre :

- 1- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé ;
- 2 – Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires ;
- 3- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible. [38].

II.9.1.3. Inconvénients du charbon actif en poudre :

1-le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde ;

2-Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre. [38].

3-la détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg/l.

II.9.2.définition Les charbons actifs en grain (CAG):

Les CAG ont une taille de particules comprise entre 0,5 et 4 mm. Les caractéristiques Physiques des granulés de charbon actif varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation Physique. [36].

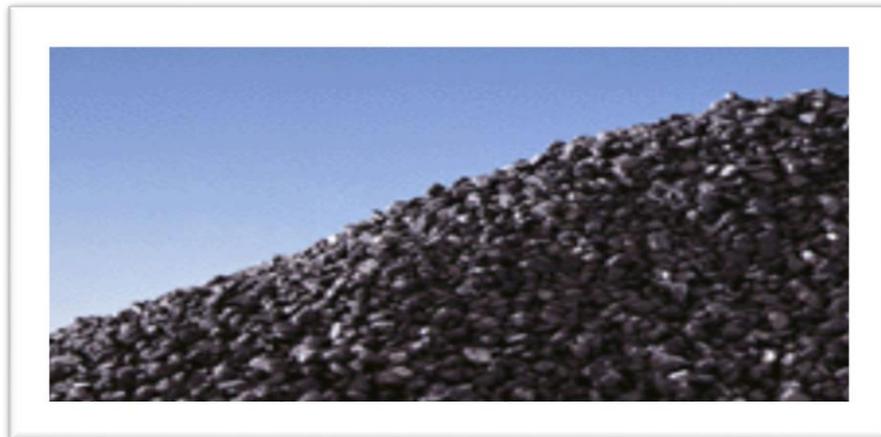


Figure II.05: Charbon actif granulé [36].

II.9.2.1. Utilisation du charbon actif en grain :

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée. Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous. Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) couleur, goût, odeur, demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements 'élimination du carbone Organique

biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée. Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de il permet l'amélioration l est utilisé en filtration car il permet l'amélioration de en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas mais ne dépassant pas 30 % à 8 ° [39].

II.9.2.2. Avantages du charbon actif granulé :

Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination. Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants. Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps. Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité. [09].

II.9.2.3. Inconvénients du charbon actif granulé :

1-Durée de vie limitée.

2-Pré filtration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.

3-Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.

4-Déchets dangereux: tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité. [09].

II.10. Demande en charbon actif :

La demande en charbon actif ne cesse de croître dans tous les domaines de traitements de gaz et de liquides. Le charbon actif trouve une application croissante dans le traitement des eaux de rejet et effluents gazeux pour se débarrasser de composés qui affectent le goût et l'odeur car la réglementation concernant l'environnement en incorporant des systèmes de traitement et d'épuration appropriés. Les multiples défis rencontrés dans la pollution inquiétante de l'environnement à travers le monde entier et qu'il faut relever par tous les moyens font que la demande en charbon actif deviendra très importante à l'avenir. [39].

II.11. Principales applications :

Les charbons actifs sont utilisés dans :

*-Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produits à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.

*-Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles : il peut être considéré comme un complément au traité biologique ; Ce procédé a été utilisé par la station d'épuration de l'unité Couverte de AIN-DJASSER, pour l'élimination des colorants.

*-Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le charbon actif élimine ainsi les composés toxiques non biodégradables.

*-La purification industrielle des produits Pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (Sucre, huiles végétales).

*-l'action catalytique en tant que support de catalyseur.

Le charbon exerce un effet catalytique lors de la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore libre :



On effectue ainsi la déchloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès. Le charbon actif en poudre (C. A. P) donne d'excellents résultats pour l'élimination des colorants basiques. Des capacités de rétention élevées ont été obtenues : pour les colorants cationiques, le Basic red 2G et le basic Yellow 21. Pour un temps de contact de 14 jours les capacités ont été respectivement de l'ordre de 390mg/g et 1240mg/g. [40].

II.12. métaux lourds :

II.12.1.Introduction :

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. [41].

II.12.2.Définition des métaux lourds :

(mercure, cuivre, cadmium, etc.) Constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine. [06].

II.12.3. Origine des métaux lourds :

Tous les métaux lourds sont une part constituante naturelle de la croûte terrestre et sont donc toujours présents dans le sol, dans l'eau souterraine et dans l'eau de surface. Les concentrations naturelles dans le sol se situent généralement dans une plage de 1 à 100 mg/kg, mais des valeurs inférieures ou supérieures sont possibles pour certains métaux. Leur accumulation cause un vrai problème environnemental vu leur persistance et la non-dégradation naturelle de ces polluants. [42].

II.12.4. Toxicité des métaux lourds :

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés: émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité. La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. Par exemple celle du mercure est connue depuis l'antiquité. Dans la majorité des cas les effets toxiques de ces métaux lourds se manifestent au niveau du système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes. [43].

II.12.5. Effet des métaux lourds sur environnements :

Les métaux lourds sont utilisés intensivement dans les industries. La présence des effluents métalliques est extrêmement indésirable pour la santé humaine. Ces métaux polluent l'eau de surface, les eaux souterraines, l'eau de mer, le sol, et les sédiments inférieurs et s'accumulent souvent dans les plantes et les animaux. Ils sont introduits dans le corps humain par la nourriture, l'eau, l'air, ou par absorption par la peau. [42].

II.12.6. Normes de rejets :

Les normes de rejets prévoient des seuils stricts à ne pas dépasser pour chaque métal, ainsi qu'une valeur maximale cumulant l'ensemble des concentrations des métaux lourds présents. Avant qu'elles ne soient rejetées dans le milieu naturel et ne le dégradent, elles doivent impérativement obéir à des normes établies pour protéger les milieux récepteurs contre la pollution. Le tableau (II. 3) ci-dessous indique les normes de rejets de quelques métaux lourds en Algérie. [43].

Les tableaux II.03 : Montrent les effets des métaux lourds sur la santé humaine. [43].

Métal	Effets sur la santé humaine	
	Effets aigus	Effets chroniques
Nickel	dermatoses, différentes allergies	Cancérogènes tératogènes et mutagènes, trouble digestifs, Céphalées et asthénie.
Cobalt	dépressions, anorexie, nausée, vomissement, diarrhée, symptômes neurotoxiques: maux de tête, dépression du système nerveux, périPhérique et changement des réflexes	La perte partielle ou complète du sens de l'odorat, les troubles digestifs du type gastroentérites, la dilatation du coeur, les thrombopénies, l'augmentation d'érythrocytes dans le sang et les maladies de la gland thyroïdienne
Chrome	diarrhée, nausée, endommagement du foie et des reins, hémorragie interne dermatites et des problèmes de respiration.	Cancérogènes et mutagènes modifiant les bases d'ADN, Des dermatites de contact, ulcère de la peau, irritations septiques, Congestion pulmonaire, perforer les tympanes et la néPHrite.
Zinc	Crampes d'estomac, fièvre, irritations, anémie. vomissement, diarrhée.	Endommagement du pancréas, Perturber le métabolisme des protéines, artériosclérose, dis fonctionnement lent du foie
Fer	Vomissement, saignement, gastro-intestinal, pneumonie, convulsion, jaunisse.	Des troubles du sang, Perturbation de métabolisme du glucose Augmentation des maladies cardiaques, pneumoconioses.

II.13. Le nickel :

Est un métal blanc argenté, brillant, dur malléable et ductile. Résiste à la corrosion, soluble dans les acides, excepté HNO₃, ne réagit pas avec les alcaline. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier des aciers au nickel. Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer du cuivre.

A l'état naturel, le nickel est un mélange de 5 isotopes stables ⁵⁸Ni (68.25%) ,⁶⁰ Ni (26.10%), ⁶¹Ni (1.15%) ,⁶² Ni (3.60%) et ⁶⁴Ni(0.90%) et de 6 autres instables.[44].



Figure II.06: Le nickel. [44].

II.13.1. Propriétés chimiques et Physiques de nickel :

Tableaux. II.04. Propriétés chimiques et Physiques de nickel. [44].

Symbole chimique	Ni
Numéro atomique	28
Masse atomique g.mol⁻¹	58.71
Masse volumique g.cm⁻³ à 20°C	8.902
Températures de fusion °C	1452
Température d'ébullition °C	2732
Configuration électronique	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Isotopes	de 56 à 66

Conductivité électrique	14.3*10 ⁶
-------------------------	----------------------

(S /m)	
--------	--

Conductivité thermique	90.7
------------------------	------

A 0-100°C W/ (m.K)	
--------------------	--

II.19. Historique des fruits de la pêche :

La pêche est un fruit très ancien. Les premières traces de sa présence remontent à cinq siècles avant notre ère dans la Chine méridionale. Elle a ensuite traversé le continent asiatique pour atteindre le Moyen Orient. La pêche acquit ses titres de noblesse à Versailles, dans le jardin fruitier du Roi Soleil

II.19.1 Définition La pêche :

C'est un fruit de saison qui est légèrement plus gros que l'abricot et varie sous la forme de pêches et de ses couleurs, car il atteint plus de 2000 types différents, car la couleur de la pulpe y varie entre le jaune crème et le rouge cramoisi, et les couleurs de sa coque extérieure varient du jaune, du rouge foncé au violet, ou noir, sa forme peut être circulaire ou ovale, ou il prend la forme du cœur dans certains cas. Les pêches conviennent aux journées chaudes car elles contiennent beaucoup d'eau hydratante, les vitamines elles ne contiennent pas beaucoup de calories vitales et les légumes en général sont des aliments très bénéfiques pour le corps .



Figure II.12 : le fruit de la pêche.

II.19.2. valeur nutritive des prunes les pêches :

Contiennent un certain nombre de nutriments, et le tableau suivant montre leurs quantités dans une tasse de pêches crues, ou l'équivalent de 165 grammes.

Tableau II.05. Montre leurs quantités dans une tasse de pêches crues :

La composante nutritionnelle	La valeur nutritionnelle
l'eau	144mm
Colorie	95.7kcal
Protéine	1.16g
Matières grasse totales	0.462g
Glucides	18.8g
Fibres alimentaires	2.31g
Calcium	9.9mg
Le fer	0.28mg
Magnésium	11.6mg
PHosPHore	26.4mg
Le potassium	259mg
Le zinc	0.165mg
Cuivre	0.094mg
Vitamine C	15.7mg
Vitamine B1	0.064mg
Vitamine B2	0.043mg
Vitamine B3	0.688mg
Vitamine B6	0.048mg
Folate	8.25 Microgramme
Vitamine A	28 Microgramme
Vitamine H	0.429mg
Vitamine k	10.6 Microgramme

A decorative border resembling a scroll, with a grey shaded area on the left side and a grey shaded area at the top right corner.

Chapitre III

Resultats et discussion

Introduction :

Le but de ce chapitre est d'étudier les effets des paramètres Physico-chimiques telles que la concentration initiale des métaux lourds nickel, la masse de l'adsorbant, le PH de la solution, et la salinité du milieu sur la cinétique de l'adsorption du nickel L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques et des isothermes de l'adsorption permet de préciser la validité et sur tout les limites d'application des modèles afin de générer une base de données de l'adsorption en termes de vitesse et de capacités de l'adsorption. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de l'adsorption du nickel par l'adsorbant charbon actif.

III.1. Caractérisation des échantillons :**-Calculée:**

*-Le rendement de synthèse des charbons actifs.

*-Le « Burn-off ».

- Les principales techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons sont :

*-Mesure de la surface spécifique BET.

*-Études par spectroscopie infrarouge (FTIR).

*-La mesure de la capacité adsorbant d'un polluant organique dans un milieu aqueux.

*-Microscopie électronique à balayage (MEB).

III.2. Matériels et méthodes :**III.2.1. petite Matériel :**

*-**Plaque chauffante** : le chauffage et l'agitation des solutions ont été assurés par des plaques chauffantes à agitation magnétique de marque *Raypa*.

*-**PH-mètre** : le PH des solutions a été contrôlé à laide d'un Ph-mètre a affichage numérique de marque *Inolab* muni d'une électrode combinée en verre. Le PH des solutions est ajusté par ajout de l'acide chlorhydrique ou de la soude.

*-**Balance** : toutes les pesées ont été réalisées à laide d'une balance de marque *kern*

*-**Conductivité mètre** :La conductivité de l'eau distillée a été contrôlée avec un conductimètre à affichage numérique de marque *Inolab*.

III.2.2. Verrerie de laboratoire :

- Bêchers (50, 100, 150, 600, 1000, 2000 ml),
- Eprouvettes (50, 100, 500 ml),
- Pipettes (10, 15, 20, 25 ml),
- Fioles (200, 250 ml),
- Cristalliseur,
- Papier filtre,

III.2.3 Autres accessoires :

- Poires,
- Thermomètre,
- Barreaux magnétiques,
- Pissette,
- Passoires,
- Spatule.
- Tubes à essais ; flacons ; ...etc.

III.2.4.Appareillage:

*-**Le four à moufle** : la carbpàconisation du broyat des noyaux de pêche a été assurés par un four à moufle de marque Nabert er.

*-**SpectroPHotomètre UV-Visible SpectroPHotomètre** : Les absorbances des solutions de RA ont été mesurées par un spectroPHotomètre UV-Visible mono-faisceau de marque SHIMADZU équipé d'un écran pour la lecture directe de la densité optique A ou de la transmutante T.V.

*-**Tamiseuse**: L'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque FRITSCH équipée d'une série de tamis AFNOR de différentes dimensions. La durée du tamisage est de 10 min.

*-**PH-mètre** : le PH des solutions a été contrôlé à laide d'un PH-mètre a affichage Numérique de marque Inolab muni d'une électrode combinée en verre. Le PH des Solutions est ajusté par ajout de l'acide chlorhydrique ou de la soude.

*- **Un agitateur (J'ar teste).**

*-**SpectroPHotomètreà absorption atomique type Pinnacle 900T;**

*-**Une étuve type BINDER (maximum 400 °C).**

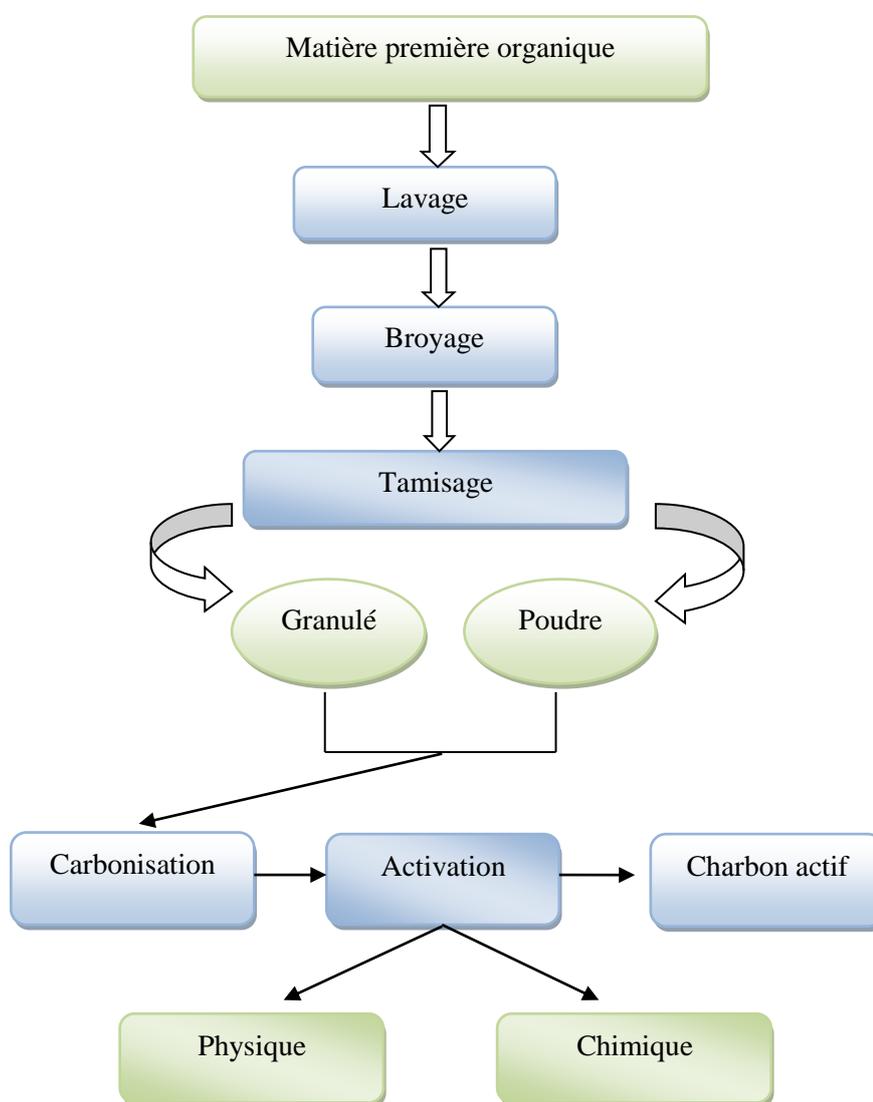
*-Broyeur mixeur waring Blendoe.

III.2.5.Produits chimiques :

*-Acide chlorhydrique HCl :Pureté 37%, densité 1,19 et de masse molaire égale à36,5g/mol.

*-nickle Ni : Sulfate de nickel hydraté (NiSO₄, 7H₂O) : m=4.46 g M=154.756 g/mole Masse Volumique g.cm⁻³ à 8.902 (20°C) ; masse atomique 58.71 g.mol⁻¹ Températures de fusion 1452 °C ; Température d'ébullition 2732 °C.

III.3. Diagramme représente les étapes de préparation de charbon actif :



III.4. Préparation de l'adsorbant :

L'adsorbant est préparé à partir de noyaux de pêche provenant de la région de Biskra ont été utilisés comme matière première pour la production de charbon actif.

III.4.1. Purification:

Le protocole suivant permet d'obtenir le charbon actif à partir de noyaux de pêche :

III.4.1.1. La séparation pulpe- noyau :

La séparation pulpe- noyau est facile, elle se fait à la main.



Figure III.01 : La séparation pulpe- noyau de la pêche.

III.4.1.2.Lavage :

Laver les noyaux plusieurs fois avec l'eau distillé, jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage claire clair pour éliminer les impuretés (la poussière et les substances hydrosolubles); puis séchés en premier lieu à l'air libre.



Figure III.02 : lavage pulpe- noyau de la pêche.

III.4.1.3.Séchage :

Après lavage on introduit la pêche dans une étuve à une température de 110°C pour sécher l'échantillon pendant 24 heures.



Figure III.03 : Séchage des noyaux des pêches.

III.4.1.4. Four a moufle :

Dans un four à moufle de type 2heurs a temperature 500°C pour éliminer le reste des impuretés.



Figure III.04:carbonisation des noyaux des pêches.

III.4.1.5. Broyage :

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études le laboratoire, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 0.01 mm. Les noyaux sont cassés puis broyées manuellement et à l'aide d'un broyeur électrique ; la durée du broyagedépend de la masse à broyer jusqu'a 20 minute.



Figure III.05 : broyage des noyaux des pêches.

III.4.1.6. Tamisage :

Les tailles des particules utilisées pour les essais d’adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d’un tamiseur dont la dimension de maille correspond à de diamètre 0.01mm. La poudre obtenue est tamisée à l’aide d’une tamiseuse électrique.



Figure III.06 : tamisages des noyaux.

III.5.Caractérisation des pêches :

III.5.1.Analyses Physico-chimiques :

Après avoir obtenu la pêche proprement dit, on procède à sa caractérisation via une série d’analyses Physico-chimiques pour déterminer **(Humidité et Taux de cendres, des matières sèches, des matières organiques)**, C’est le rapport, exprimé en pourcentage du poids de l’eau contenue dans le charbon, au poids du même matériau sec. dont certains résultats sont donnés dans le tableau suivant:

Tableau III.01. Les poids pulpe- noyau de la pêche étudié.

P	P0	P1	P2	P	P3
1	5	31,715	31,599	31,599	27,445
2	5	32,13	32,022	32,022	27,906
3	5	29,87	29,754	29,754	25,633

P : poids la pêche brut.

P0 : entre humidité.

P1 : sortie humidité.

P^{*} :entre cendre.

P₃ : sortie cendre.



Figure III.07 : noyaux des pêches.

III.5.2. Détermination du taux d'humidité :

Le principe de ce teste, repose sur le chauffage de l'échantillon à 110°C jusqu' à poids constant. Le poids de l'échantillon avant et après chauffage est respectivement P_i et P_f.

***Mode opératoire** : On pèse 5g de l'échantillon qu'on introduit dans un creuset en céramique, soit (p₁) la masse mis dans le creuset. On place ensuite l'échantillon dans une étuve (ou four) à 110⁰C pendant environ 24 heures. On pèse de nouveau l'échantillon, soit (p₂) la masse du sans le creuset (creuset préalablement pesé). Le taux d'humidité est donné par la relation:

$$\text{Taux d'humidité (\%H)} = \frac{p_1 - p_2}{p_0} * 100$$

$$\%H = 2,32\%$$

III.5.3. Détermination la matière sèche (MS) :

La matière sèche (MS) est ce que l'on obtient lorsqu'on retire l'eau d'un produit. Le pourcentage de matière sèche est le ratio entre la masse de la matière sèche et la masse de la matière non sèche (hydratée) La matièresèche est calculé comme suit :

$$\% \text{ MS} = \%100 - \%H$$

$$\% \text{ MS} = 97.68\%$$

III.5.4.Détermination du taux de cendre(Cd) :

Pour déterminer le taux de cendre, l'échantillon, mis dans un creuset, est chauffé dans un four à moufle à 550°C pendant 3 heures. Il est ensuite refroidi dans un dessiccateur et pesé. Le poids initial Pi et final Pf sont notés. Le taux de cendre est calculée comme suit:

Taux des matières volatiles :

$$\% \text{Taux de cendre} : = \frac{P' - p3}{p0} * 100$$

$$\% \text{Cd} : 83.08\%$$

III.5.5.DéterminationLa matière organique(MO) :

La matière organique fait référence à un grand groupe de composés chimiques liés à la structure carbonique présente dans les milieux naturels, la matière organique ou le carbone organique dans les composés organiques, les composés organiques, le carbone organique ou les composés organiques L'origine des substances naturelles est due aux restes d'organismes vivants des plantes et des animaux et de leurs déchets dans l'environnement Naturel. L'origine des substances naturelles est due aux restes des êtres vivants des plantes et des animaux et à leur excrétion dans le milieu naturel. La matière organique est calculée comme suit:

$$\% \text{MO} = 100 - \% \text{Cd}$$

$$\% \text{MO} = 16,92\%$$

Tableau III.02.Les caractéristiques de la pêche étudiée.

La composition	Le pourcentage pour la pêche utilisée (%)
humidité	2.32
matière sèche	97.68
taux de cendre	83.08
matière organique	16.92

Les résultats reportés dans le Tableau indiquent la présence de quantité appréciable de carbone aussi bien que l'oxygène. La présence d'une quantité élevée de carbone dans ces charbons s'explique par le fait que durant le processus de carbonisation la majeure partie de l'hydrogène et d'oxygène s'éliminée sous forme de CO, CO₂ et H₂O. Ainsi, le produit final devient plus riche en carbone. L'augmentation du pourcentage de carbone de charbon actif peut contribuer positivement à créer une structure plus poreuse.

III.6.Préparation de la solution du sulfate de nickel :

Une solution de nickel avec différentes concentrations (2000-4000 et 6000 ppm) ont été préparée en mélangeant une quantité de sulfate de nickel avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée.



Figure III.08: Préparation des solutions sulfate du nickel à différentes concentrations.

III.6.1.Spectroscopie UV-visible :

Le spectre d'adsorption d'une solution de sulfate de nickel (figure III.10) obtenu par balayage spectral entre 400 et 900 nm montre que les maximum d'adsorption de ce polluant se situe à une longueur d'onde de 720 nm.



Figure III.09: Spectrophotomètre UV visible.

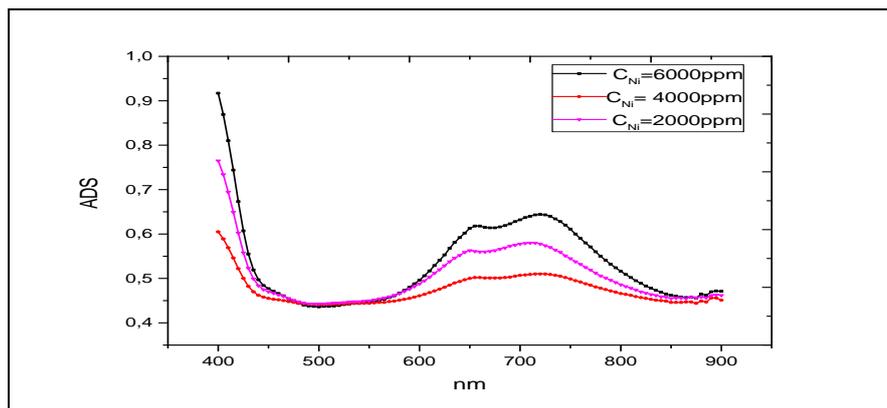


Figure.III.10: spectre visible du nickel avec différentes concentrations.

Ainsi, les absorbance de solutions du nickel précédemment préparées sont mesurées à 720nm la courbe d'étalonnage montrée dans la figure(III.10).

III.7. Préparation de la solution de HCL :

Une solution de HCl 0.01 N a été préparée à partir de HCl 37% et $d = 1,18$. Dans une fiole jaugée de 250 mL, on a mis 25 mL de HCl à 37% et puis diluée avec de l'eau distillée jusqu'au Trait de jauge.



Figure III.11 : solution de HCL.

III.7.1. Activation chimique par HCL :

Pour déterminer le volume d’activant le plus efficace deAcide chlorhydrique on utilise différents volume de HCL avec une masse de charbon 1g et maintenu en agité pendant 10 min pour la homogénéisation Acide chlorhydrique été aussi cité en littérature pour l’activation de charbon [9ml], 1g du charbon obtenu par carbonisation ont été mélangé avec une 9 ml de HCL de concentration 0.01N et maintenus sous agitation pendant 10 min. Le mélange est mis à l’étuve pendant 24 heures à 105°C. Les résultats obtenus indiqués dans le tableau.



Figure III.12: l’activation et séchage le charbon.

Tableau III.03 : différents volumes de HCL pour l’activation chimique :

Volume d’activant (ml)	5	7	9	11
PH	6,99	6,87	6,88	6,97
Masse(g) (sortie l’étuve)	0,994	0,993	0,995	0,991

III.7. 2. Carbonisation :

Le produit est ensuite mis dans le même four à moufle jusqu’à 550°C pendant 4 heures avec une vitesse de chauffage de 5°C/min et maintenu à cette température pendant des 4 heures puis refroidissement à l’air libre.



Figure III.13 : le charbon après la pyrolyse.

Le traitement chimique et la pyrolyse ont un rôle important dans le développement de la porosité et de la texture d'un adsorbant. Le pouvoir d'adsorption est amélioré grâce à l'augmentation de la dimension des pores en surface et en profondeur.

Tableau III.04 : différents volumes de HCL pour l'activation chimique après carbonisation :

Volume d'activant (ml)				
	5	7	9	11
PH	6,99	6,87	6,88	6,97
Effet de masse (sortie l'étuve)	0,994	0,993	0,995	0,991
Effet de masse(sortie four moufle)	0.710	0.713	0.716	0.464

III.7. 3. Lavage :

Le produit obtenu est lavé avec leau distille pour éliminer les traces d'agent activant résiduel. jusqu'à le PH varie entre ($6.8 \leq \text{PH} \leq 7$). La poudre récupérée après les lavages est très humide, elle est soumise à un séchage dans l'étuve à 105 °C pendant 24 heures, Le produit obtenu après l'activation chimique et la carbonisation est un mélange de poudre.

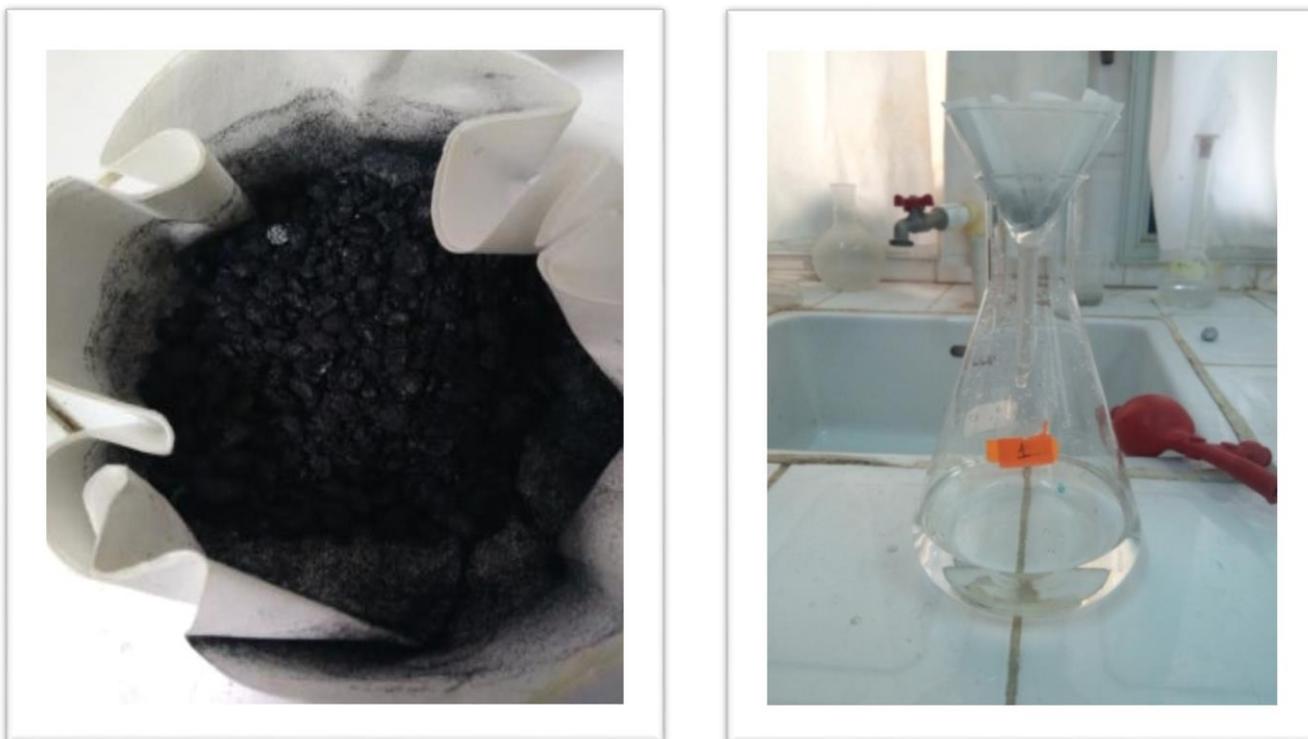


Figure III.14: étape de lavage de charbon actif.

III.7.4. Stockage de charbon actif :

La dernière étape de production de charbon est le stockage de charbons bruts et le charbon actif



Figure III.15: la balance numérique.



Figure III.16: le charbon brute et charbon actif.

III.8. Composition (matériau réelle, charbon carbonisé, charbon brut et charbon actif):

Pour déterminer les compositions des charbons (**salinité, conductivité, le taux solution minéraux, PH**) on se posse 1g du charbon ou mâtereaux bruts ont été mélange avec une 15ml Léau distille maintenu en agité pendant 20 min pour la homogénéisation Les résultats

d'analyses salinités, conductivité, le taux solution minéraux, PH, réelle des matériaux brut et de charbon et charbon actif.

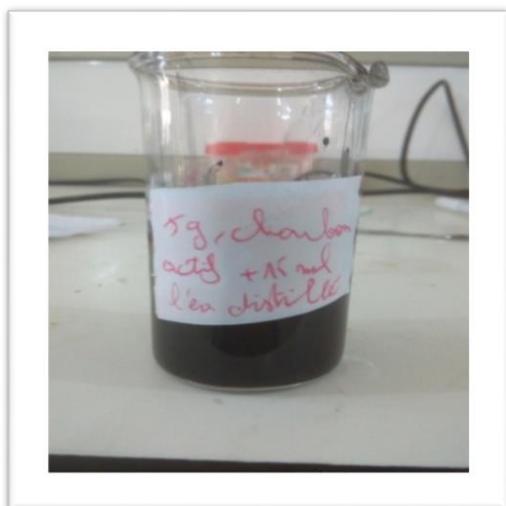


Figure III.17: charbon actif.



Figure III.18 : mâtereaux bruts.

Tableau III.05: lesrésultats desalinité, conductivité, le taux solution minéraux, Phet réelle matériaux bruts et de charbon actif étudié.

Echantillon	mâtereaux bruts	Charbon carbonisé (500°C)	charbonbruts(200°C)	Charbon actif (550°C)
Salinité	416-422ppm	293-295ppm	138-140ppm	391-395ppm
Conductivité	881-886µs	581-586 µs	350-356 µs	741-751 µs
PH	5.38	7.29-7.30	6.93	7.42
Taux de solution minéraux	572-578ppm	340-348ppm	100-103ppm	508-516ppm

D'après les résultats de PH présentés dans le tableau précédant, on constate que le Matériaux réelle (noix des péché) est de nature acide car la valeur obtenue (5.58). Le PH du charbon carbonisé ceci peut être expliqué par le fait que la dégradation des noyaux de pêche lors de la carbonisation mène à des produits de nature basique. Pour le charbon actif, son PH est très proche de celle de l'eau distillée suite aux lavages effectués en fin d'activation.

III.9.Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Pour tracer la courbe de titrage de la solution nickel, nous avons déterminé les valeurs d'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions. Nous avons utilisé une

méthode consistant tout d'abord à préparer une solution mère. À partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions étalons "filles", avec une concentration comprise entre 2g/L et 4 g / L et 6g/l Ensuite, il est analysé par un spectroPHotomètre d'une longueur d'onde de 720 nm. Nous établissons une ligne de titrage qui représente l'absorption en fonction de la concentration

$A = f(c)$ et qui subit une relation Béer-Lambert. La courbe d'étalonnage du colorant est montrée sur la **figure**.

Nous avons tracé la courbe d'étalonnage à partir des résultats regroupés dans le tableau.

Tableau III.06. Étalonnage de différentes concentrations de nickel.

Concentration de nickel (g/l)	2	4	6
Absorbance (Abs)	0.085	0.163	0.217

La courbe obtenue est linéaire ; les données expérimentales rapportées dans la figure indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation plus élevé ($R^2=0.99$). La valeur haute de coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage observée nous permet de considérer que le coefficient d'extinction molaire est constant sur la gamme de concentration étudiée.

La droite d'étalonnage (figure.III.19) nous permet de déterminer les concentrations résiduelles de la solution du nickel. Le coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage calculé est $R^2 = 0,994$. La courbe d'étalonnage est linéaire après un calcul de régression.

Celle-ci obéit à la loi de Béer et Lambert :

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} l c \dots\dots\dots (1)$$

La droite obtenue est une équation linéaire sous la forme :

$$Abs = y = 0.023 + 3.3E-5 * x \dots\dots\dots (2)$$

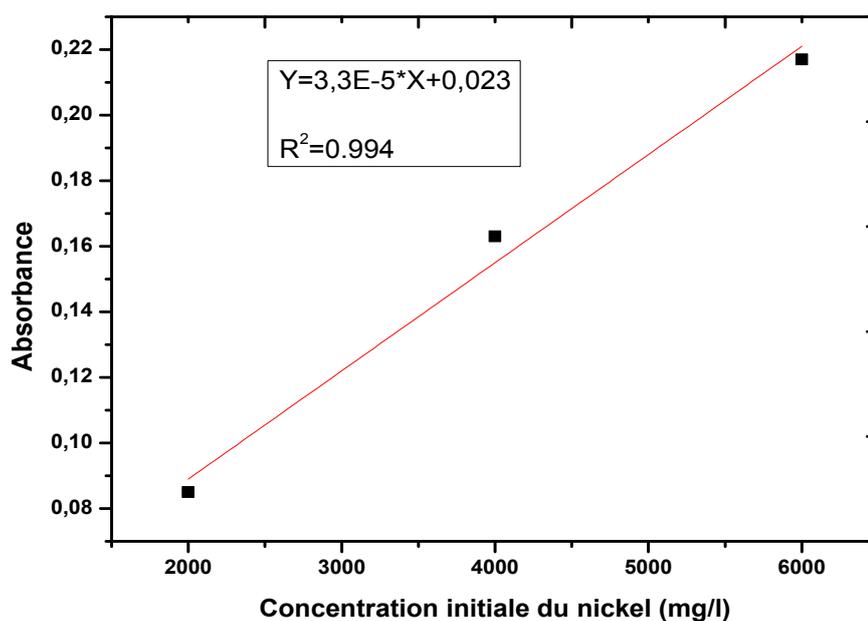


Figure III.19: La courbe d'étalonnage du nickel utilisée.

III.10. Etude principale de l'adsorption du nickel sur charbon actif :

III.10.1. Calcul des quantités adsorbées:

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée (mg/g) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$qt = \frac{(c(t)-ce) \times v}{m} \dots\dots\dots$$

Où les paramètres suivants représentent.

q : Quantité de polluant par unité de masse (mg.g⁻¹).

C₀ : Concentration initiale du polluant (mg. l⁻¹).

C_e : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg. l⁻¹).

V : Volume de l'adsorbat (l).

m : masse de l'adsorbant (g).

Tableau III.07 : les valeurs des quantités d'adsorption du Charbon Actif sur le nickel.

C ₀ (m g/l)	2000	4000	6000
q e (mg/g)	0.035	0.069	0.1

III.10.2. Effet de la concentration initiale du nickel :

L'effet de concentration initiale de nickel sur l'adsorption par charbon de noix de pêche a été étudié en variant la concentration initiale de 0 a 6000mg /L , en présence de 1g de l'adsorbant dans les solutions, et un temps de contact de 1.5 heures, le PH= 7 ,V=5 tr /min et T=25°C(figure III.20)

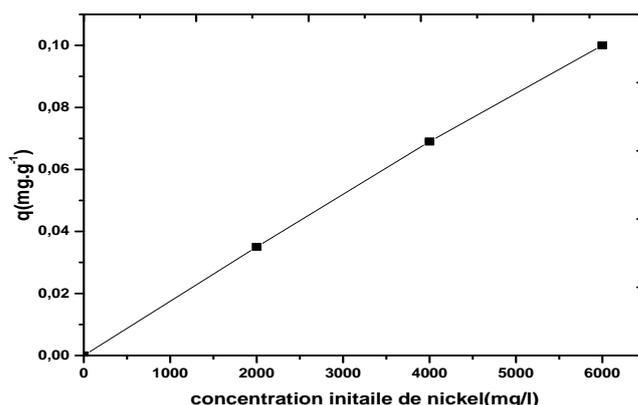


Figure III.20 : effet de concentration du nickel sur L'adsorption sur un charbon actif (noix de pêche).

La figure(III.20) montre l'augmentation de quantité d'adsorbé avec l'augmentation de concentration de nickel jusqu'un 6000mg/l.

III.10.3.Détermination du taux d'élimination du nickel :

Le taux d'élimination est définit comme étant le rendement de la réaction D'adsorption, c'est le rapport de la quantité du nickel adsorbée a un instant (t) donné sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse. Le rendement d'élimination des colorants est définipar:

$$R\% = (C_0 - C_t / C_0) \times 100$$

R :le taux d'élimination de nickel.

Tableau III.08 : certains valeurs d'élimination de nickel à différentes concentration.

R%	96 .62	96.88	97.12
C0 (mg/l)	2000	4000	6000

La figure(III.21) montre l'augmentation de taux d'élimination du nickel par un charbon activé (noix de pêche) avec l'augmentation de concentration de nickel jusqu'un 6000mg/l à supérieur à 97%.

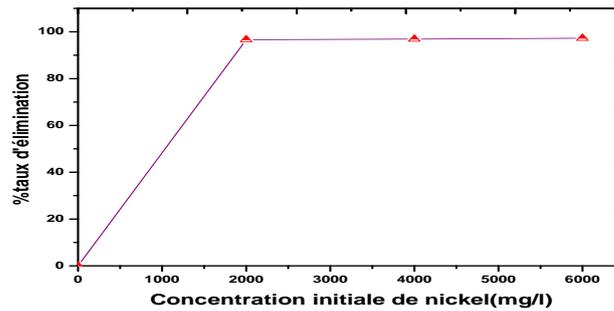


Figure III.21 : taux d'élimination du nickel à différentes concentration.

III. 11. Isotherme d'adsorption :

Tracer une isotherme d'adsorption d'un liquide sur un solide, nécessite la détermination de la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre à une température donnée. Plusieurs méthodes d'obtention de l'isotherme d'adsorption ont été mises à jour. L'exploitation des isothermes d'adsorption des charbons actif sont d'écrites par les lois de Freundlich et de Langmuir.

III.11.1. Loi de Freundlich :

La linéarisation de la relation du Freundlich donne :

$$\ln Q_e = \ln \frac{X}{m} \ln(KC_e^{1/n}) = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$$

C_e : Concentration résiduelle de l'adsorbé à l'équilibre (mg/l).

K, n : Constantes de Freundlich caractéristiques de l'adsorbé et du charbon concerné.

X : Quantité d'adsorbé (mg).

m : Masse de charbon actif (g).

En traçant $\left(\ln \frac{X}{m}\right)$ en fonction de $(\ln C_e)$, on obtient une droite de pente de $(1/n)$ et d'ordonnée à l'origine $(\ln K)$. La régression linéaire des données expérimentales à l'équilibre suivant l'isotherme de Freundlich est présentée sur la figure(III.22).

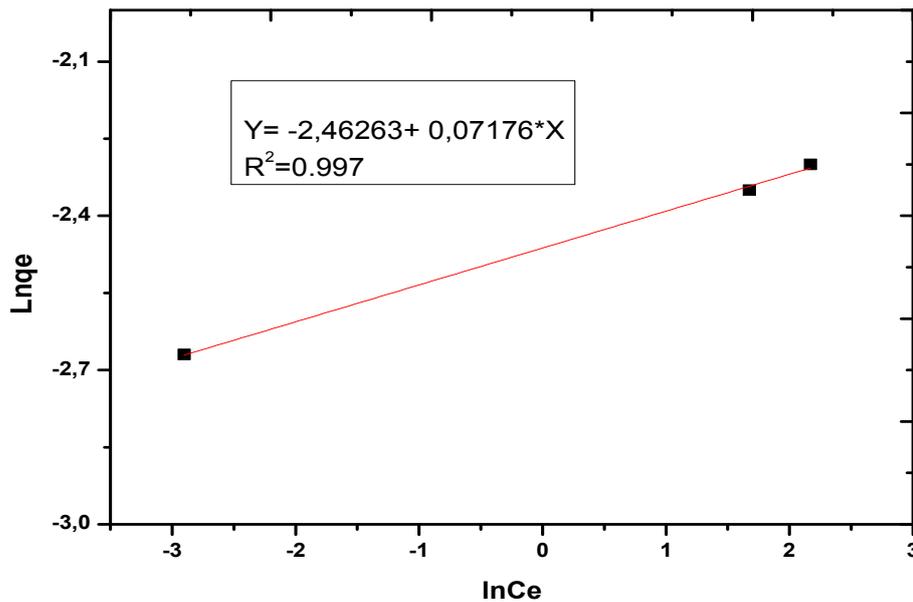


Figure III.22 : Présentation de modèle Freundlich sur l’adsorption de nickel par un charbon activé (noix de pêche).

III.11.2. Loi de Langmuir :

La linéarisation de la relation du Langmuir donne [7]:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0C_e}$$

Q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon (mg/g).

b : Constante d’équilibre thermodynamique en relation avec l’énergie d’adsorption.

n

En traçant $\left(\frac{1}{Q_e}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{C_e}\right)$, on obtient une droite de pente $(1/bQ_0)$ et d’ordonnée à

L’origine $\left(\frac{1}{Q_0}\right)$. La régression linéaire des données expérimentales à l’équilibre suivant

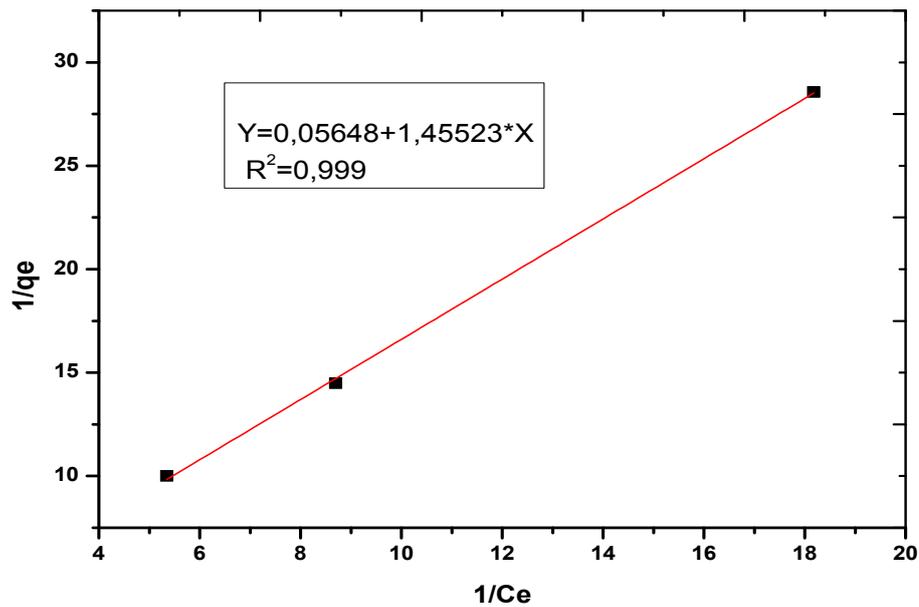


Figure III.23: Présentation de modèle Langmuir sur l’adsorption de nickel par un charbon activé (noix de pêche).

Tableau III.09 : Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich.

Freundlich			Langmuir		
1/n	lnK	R ²	Q _{MAX} (mg/l)	b (l/mg)	R ²
0.86	-2,462	0.997	17,244	3.98*10 ⁻²³	0.999

D’après le paramètre de à l’équilibre RL définit comme suit [45]

$$RL = \frac{1}{1 + bC_0}$$

On trouve $0 \leq RL \leq 1$ donc on peut dire que l’isotherme de langmuir est favorable pour l’adsorption du nickel [46].

III.11.3.Model Freundlich :

Le paramètre d’intensité 1/n indique la déviation de l’isotherme d’adsorption de la linéarité lorsque $1/n \leq 1$ l’adsorption est favorable et la capacité d’adsorption augmente et de nouveaux sites d’adsorption apparaissent [48].

III.12. Modélisation des résultats de l'adsorption :

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération fondée sur les Phénomènes d'adsorption . pour décrire les données expérimentales de cette adsorption au cours du temps ,la littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier-ordre ou de second-ordre par rapport à la quantité de soluté fixée .

III .12.1 Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898,il est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté (adsorbant)en fonction du temps(13)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \dots \dots \dots (III.7)$$

K1 : constante de vitesse (min⁻¹).

Qe : quantité d'adsorbant à l'équilibre (mg /g).

Qt : quantité d'adsorbant à l'instant t (mg/g).

t : temps de contact (min).

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots \dots \dots (III.8)$$

La valeur de k1 est obtenue à partir de la pente du tracé linéaire de Ln(qe-qt)=f(t).

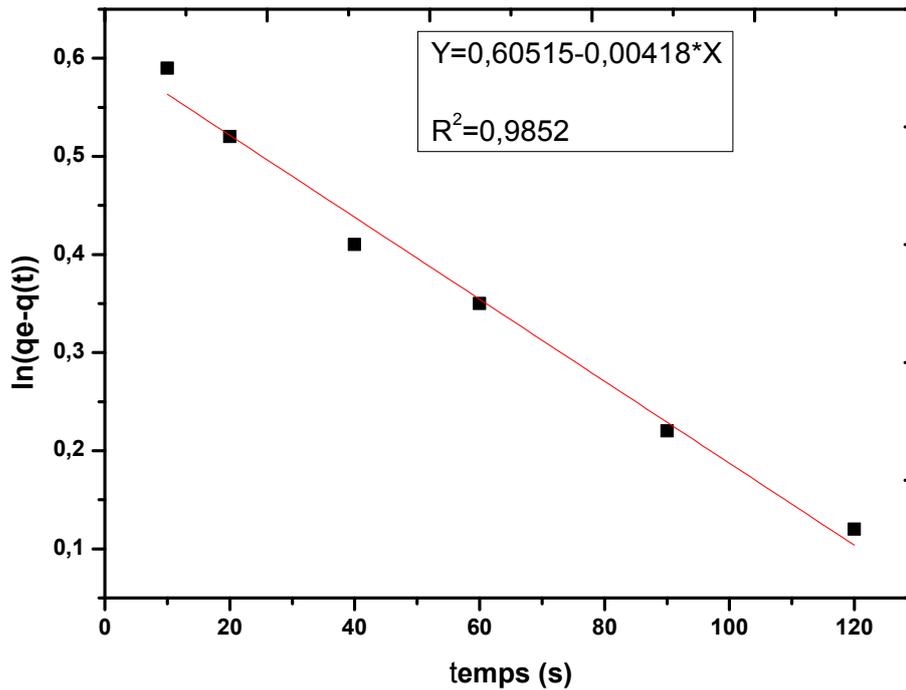


Figure III.24:Le modèle de pseudo première ordre pour l’adsorption du nickel sur charbon activé (noix de pêche).

III. 11.2 : Modèle cinétique de pseudo-second-ordre

Le modèle de pseudo-second-ordre permet de décrire correctement la fixation des molécules de soluté sur la surface solide du matériau.

L’analyse des données cinétiques relève qu’un modèles d’ordre inférieur [07].

Ce modèle est donné par l’expression suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (III.9)$$

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

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

t : Temps de contact (min).

K_2 : constante de vitesse de pseudo-second-ordre (g/mg.min) .

linéarisation de l’équation précédent donne :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (III.10)$$

Lorsqu'on trace $\frac{t}{qt} = f(t)$

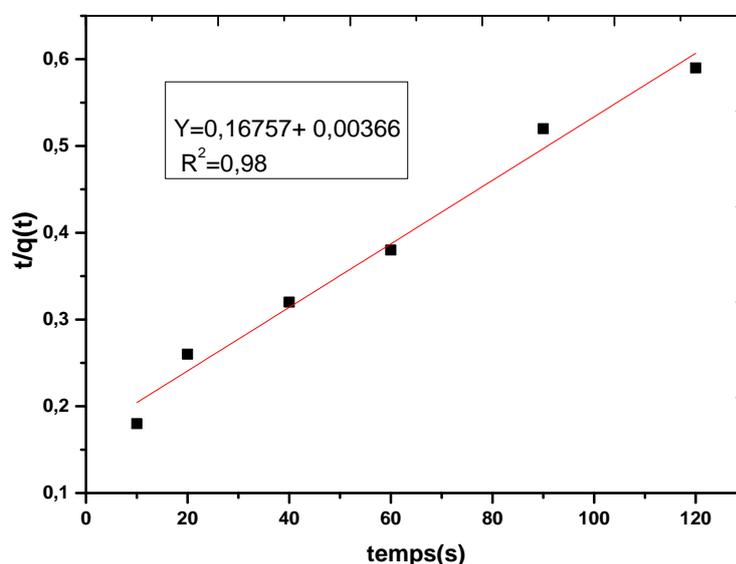


Figure III.25: application du modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption du nickel sur charbon activé (noix de pêche).

Tableau III .10 : Les valeurs des constantes de vitesse de l'adsorption du nickel de pseudo-premier et second ordre et coefficients de corrélation.

Cinétique de pseudo -première- ordre			Cinétique de pseudo- second –ordre		
Qe	K1	R²	Qe	K2	R²
395.6	0.0132	0.989	277.77	1.29*10 ⁻⁵	0.98

Les résultats du tableau (III.10) montrent que le modèle du pseudo deuxième ordre convient mieux aux résultats expérimentaux par rapport au modèle du pseudo première ordre, ceci est traduit par les grandes valeurs des coefficients de corrélation R² pour le modèle du pseudo deuxième ordre (0.98) et la capacité d'adsorption du nickel est égale(277.777mg/g).

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

- Alors que les nations du monde se rendent compte de la nécessité urgente de protéger la qualité de l'environnement, de plus en plus de travaux sont faits pour trouver des solutions rentables sur les plans économique, social et environnemental.
- Notre étude s'inscrit dans le cadre d'une gestion durable de l'environnement, d'une part, parce qu'elle prétend assainir les eaux polluées, et d'autre part, parce qu'elle permet de récupérer les déchets qui sont abondants dans notre pays.
- L'objectif principal de notre travail était de démontrer les qualités absorbantes d'un sous-produit alimentaire, le «marc de pêche», que nous essayons de valoriser en l'utilisant comme charbon actif. Ces travaux ont démontré qu'il peut être facilement converti en charbon actif en utilisant un protocole de production chimique et d'activation. En tant que processus de carbonisation et d'activation avec une solution de chlorhydrique (HCL) de concentration (0.01N) , les différentes propriétés confèrent à la structure poreuse du charbon actif préparé la capacité d'absorber les métaux lourds(nickel) pour les éliminer.
- Les résultats de cette étude montrent que l'adsorption du nickel un charbon activé (noix de pêche naturel) présente une capacité d'adsorption remarquable et favorable en ce qui concerne l'élimination des cations métalliques de nickel.
- La quantité adsorbée en ions Ni (II) augmente aussi avec l'augmentation de la concentration initiale en métal, les résultats expérimentaux ont été évalués avec le modèle de Langmuir et de Freundlich. Les valeurs de coefficients de corrélation plus élevées indiquent la pertinence du modèle de Langmuir pour l'adsorption de ce métal.
- La cinétique du second ordre a fourni une description réaliste pour la rétention de Ni (II) avec une valeur de q_e calculée (277.77mg/g) plus grandes des valeurs expérimentales que les valeurs calculées par la modélisation cinétique du premier ordre. Les coefficients de corrélation étaient également plus élevés $R^2(0.98)$ dans cinétique du second ordre.

Références bibliograPhiques

Références bibliographiques

- [1] N. BOUCHELKIA, « Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube», Mémoire de Magister, Université A.MIRA –Bejaia, Algérie, 2015.
- [2] Med. 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 Khider Biskra, Algérie, 2014.
- [3] Z. BELKEBIR, « Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives», Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougera–Boumerdes, Algérie, 2007
- [4] H.SAADI, R.NASRI, « Etude Physicochimique de l'adsorption du plomb et du chrome sur la sciure de bois activée», Mémoire de Master, Université A .Mira-Bejaia, Algérie ,2006.
- [5] Z. BEN HAOUAD, « Biosorption d'un colorant en milieu aqueux sur différents déchets organiques», Mémoire de Master Académique, Université Kasdi Marbah Ouargal, Algérie, 2017.
- [6] M.BECHKI, «Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix», Thèse de doctorants, Université Kasdi Marbah Ouargal, Algérie , /2019.
- [7] L.JINYAN , «Etude comparative sur le charbon actif », centre de montpellier. 2005 ;
- [8] N.AZRI ,Etude les caractéristiques Physico-chimiques de charbon (brute et active) l'application d'adsorption», Mémoire de Master, Université de Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2019.
- [9] M.AZOUZ ; L. KHELAIFAI, « Evaluation du pouvoir d'adsorption d'un charbon actif commercial», Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi, Algérie, 2018.
- [10] L.ZIDANI, «Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par Photocatalyse-comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancée(POAS) », Mémoire de Magister, Université Hadj-Lakhdar Batna, Algérie.
- [11] S. SOULEYMANE MARROU, « Préparation et caractérisation de charbons ferromagnétiques appliqués à l'élimination de la sulfaméthazine par adsorption en milieu aqueux», Mémoire de Master, Université A .Mira-Bejaia, Algérie , 2018.
- [12] H.ZIANI ; F. OUAZZANE, «Etude de l'adsorption du Cuivre (II) sur les argiles de Maghnia et de Saida», Mémoire de Master, Université Dr Moulay Tahar de Saida, Algérie. 2016.
- [13] H.BOULKHARE, « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants», Mémoire de Magistre, Université Skikda, Algérie ,2008.

Références bibliographiques

- [14] N.LADJAL, « Elaboration caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés Organiques», Mémoire de Magister, Université de M'sila, Algerie, 2013.
- [15] S.ZIAD, « Effet des paramètres Physico-chimiques sur l'élimination de la substance humique par le charbon actif», Mémoire de Master, Université de Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2019.
- [16] N.BENKHELLAT, « Valorisation d'un déchet organique, le cas des noyaux de dattes», Mémoire de Master, Université A. MIRA – Bejaia, Algérie, 2018.
- [17] N.DAAS, « Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés : Application à l'élimination des micropolluants», Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif -1- Ufas,Algérie, 2015.
- [18] CH. SAKHER, « Préparation d'une nouvelle Phase adsorbants et étude comparative», Mémoire de Master, Université Larbi Tébessa- Tébessa, Algérie, 2015.
- [19] A. BENARIMA ; R. KOUADRI MOULAY, « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs», Mémoire de Master Académique, Université Kasdi Marbah Ouargal, Algérie, 2017.
- [20] S. GUESMIA, «L'adsorption des colorants (bleu de methylene et chrome III) Sur la bentonite», Mémoire de Master, Université Mohamed Khider,Biskra , Algérie, 2015.
- [21] O. SELMANI, « Etude de l'adsorption d'un colorant sur un matériau à base d'argile modifiée par le cuivre et le cadmium», Mémoire de Master, Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana, Algérie, 2018.
- [22] Z. BAHNES, « Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif», Thèse de doctorants, Université Abdel Hamid Iben Badis Mostaganem Algérie, 2018.
- [23] A.AZZOUZ, « Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains polluants», Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf D'Oran, Algérie , 2011.
- [24] F. BENAMRAOUI, «Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture», Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif -1- Ufas, Algérie, 2014.
- [25] N. BELHIRECHE ; I. BELEDJALE, « Contribution à la préparation des matériaux adsorbant à partir des sous produits du palmier dattier», Mémoire de

Références bibliographiques

- Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued, Algérie, 2015.
- [26] A.BENNACEUR ; A.NAHOUI, « Valorisation des déchets agro-alimentaire cas des pétioles de palmier (Kornaf) », Mémoire de Master Académique, Université Kasdi Marbah Ouargal, Algérie, 2019.
- [27] T. BENMAKHLOUF ; M. BOUICHE, « Elimination d'un colorant textile basique (Rouge azucryl) par des rejets de Phosphates de Djebel-Onk (Tébessa, Algérie) », Mémoire de Master, Université A. MIRA – Bejaia, Algérie, 2015.
- [28] S. ZEGGAI ; L. KHERCHOUCHE, « Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif », Mémoire de Master, Université Djilali Bounaama Khemis Miliana, Algérie, 2018.
- [29] A. BENAÏSSA, « Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle », Mémoire de Master, Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, 2012.
- [30] A.OUAKOUAK, « Elimination du cuivre, des nitrates et des Phosphates des eaux par adsorptions sur différents matériaux », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie, 2017.
- [31] N. BOUCHELKIA, « Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube », Mémoire de Magister, Université A.MIRA – Bejaia, Algérie, 2015.
- [32] M. ZUE MVE, « Élimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette », Mémoire de Master, Université des Sciences et Techniques de Masuku École Normale Supérieure Libreville, 2012.
- [33] M. SEKIRIFA, « Étude des propriétés adsorbants des charbons activés issus des noyaux de dattes Application au traitement d'effluent aqueux, Thèse de doctorants », Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie, 2013.
- [34] M. CHENINE, « Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de Café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant) », Mémoire de Master Académique, Université Kasdi Marbah Ouargla, Algérie, 2012.
- [35] S. SEBBAHI, « Caractéristique Physico-chimiques thermomécaniques de la lignine au cours de la carbonisation et de l'activation application et des ses charbons dérivés en tant qu'adsorbants », Thèse de doctorants, Université Mohammed Faculté de Science Rabate, Maroc, 2016.

Références bibliographiques

- [36] M. BENZEKRI BENALLOU, «Modélisation d'une colonne d'adsorption garnie de Charbon actif granulé», Thèse de doctorants, Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem, Algérie, 2018.
- [37] B. BOUKHARI, « Fabrication et application du charbon actif (carbone actif) partir des noyaux des dattes», Mémoire de Master, Université Mohamed Khider , Biskra, Algérie 2015.
- [38] T.DJIDEL, « Etude de la préparation d'un charbon actif a partir grain d'olives et application sur des rejets industriels», Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Med-Boudiaf d'Oran, Algérie, 2012.
- [39] O. BAGHRICHE, « Contribution des méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse », Mémoire de Magister, Université Mentor, Algérie, 2005.
- [40] M. KHERFI, « Synthèse et caractérisation des complexes issues des basses de Schiff par Voie extractive», Mémoire de Master, Université Mohamed Khider , Biskra, Algérie, 2015.
- [41] I. ADRAR, « Utilisation des noyaux dattes pour l'élimination des ions Fe^{2+} en solution Aqueuse», Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammer, Tizi-Ouzou, Algérie, 2016.
- [42] A. 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 doctorants, Université Mentor, Algérie, 2012.
- [43] A. 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 doctorants, Université Mentor, Algérie, 2012.
- [44] H. RAHALI, «Extraction, synthèses et études structurales des complexes de Cu(II), Co(II) et Ni(II) par l'acide caprique», de Thèse de doctorants, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie, 2016.
- [45] ozacarm, M, sengil, I.A, adsorption of reactive dyes on calcined alunité from aqueous solution , J ;Hazard, Mater , 2003 , (98) : 211-224.
- [46] Aksu, Z, determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ion onto chlorella vulgares process bioch v(38): 89-99., 2002,