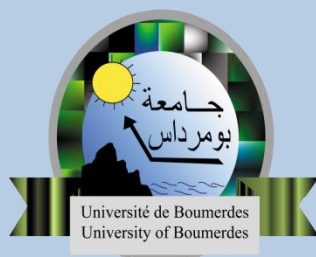


**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR ET DE LA RACHARCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA –BOUMERDES**



Faculté des sciences

Département de chimie

Option : Chimie et environnement

Mémoire de fin d'étude pour l'obtention de diplôme de master

THÈME:

**ELIMINATION DU CHROME (VI) PAR ADSORPTION
SUR LA COQUE D'ARACHIDE(CACAOUETTES)
TRAITÉ**

Présenté par :

M^{me} BERBARA ZAKIA

M^{me} KARALI NAIMA

Encadré par

M^{me} BELOUENAS.O

Devant le jury :

M^r LKBIR.C

MCA(président)

M^{me} BENZAADALLAH.L

MCB(examinatrice)

M^{me} HAMMADOU.S

MCB(examinatrice)

2017/1018



Dédicace

Je dédie mon travail, tout particulièrement

A la mémoire de mon père

A mon mari MISSOUM qui m'a aidé et m'a soutenu de tout long de mon mémoire et qui continue à m'aider donné beaucoup de peine pour ma réussite.

A mes enfants : KHALIL, WADOUDE et AYOUBE

A ma mère qui a été à mes côtés et m'a soutenu durant toute ma vie

A mes très chères : KHALIDA ,LILA,NAWEL , NABILA et KAHINA

Pour toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.

ZAKIA



Dédicace

*Je dédie cette modeste contribution
A la mémoire de mon grand père Allale:*

*Tu nous a quitté, sans nous avertir. Tu es partie pour toujours,
hélas ! Tu as laissé derrière toi un grand vide que rien au monde ne peut
combler. Mais les souvenirs de ta bonté, ta bravoure, ton amour
incommensurable pour tous, reste toujours gravés dans nos mémoires.
Repose en paix mon grand père*

*A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les
plus pénibles de ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et m'a
soutenu durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie afin
de me voir devenir ce que je suis, merci.*

*A mon mari Hocine qui m'a aidé et m'a soutenu de tout long de mon
mémoire et qui continue à m'aider donnés beaucoup de peine pour ma
réussite.*

A mon cher fils Amir.

*A ma grande-mère Fatima qui n'a jamais cessé de m'aimer, de
m'encourager.*

Ma tante Fatiha et Lila qui m'a aidé dans toute ma vie éducative.

A mes sœurs Ikram et Nesrine.

A mes frères Zinaddine et Mohamed Amine.

A mon oncle Salim.

*A mes amis Imène, Amel, Souade, Amina, et a toutes mes amis sans
exception.*

Naima

Remerciment

Nous remercions Dieu de nous avoir accordé courage, santé et volonté pour réaliser ce modeste travail.

Nous adressons notre profonde reconnaissance à notre promotrice M^{ème} BELOUANES. W (MCB UMBB), pour avoir dirigée ce travail, pour son aide, sa disponibilité et ses conseils qui nous ont été d'un grand profit.

Nous exprimons nos sincères remerciements à Mr LKBIR .C (MCA UMBB), pour l'honneur qu'il nous fait en président le jury de ce mémoire.

Nous tenons également à remercier Mme HAMMADOU.S(MCB UMBB), Mme BENSADALLAH. L (MCB UMBB) d'avoir acceptées dévaluer ce travail.

Nous tenons à remercier Mr KARIM, M^{elle} FARIDA et M^{elle} MIZALI SAMIRA, pour leurs amitiés, leurs gentillesse et leurs disponibilités.

LISTES DES FIGURES

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE I

Généralités sur la pollution

Figure I.1: Répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25°C.

CHAPITRE II

Généralités sur l'adsorption

Figure II. 1. Représentation schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif en grain

Figure II.2 : Classification de isothermes d'adsorption selon E.Bouniver

Figure II.3: Classe des isothermes

Figure II.4 : charbon actif en poudre

Figure II.5 : charbon actif en grain

Figure II.6 : charbon actif en extrudé

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE III

Partie expérimentale

Figure III.1 : Les arachides

Figure III.2 : Coques d'arachides broyée avant traitement

Figure III.3 : Coques d'arachide après traitement

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

Figure IV.1 : Détermination de point isoélectrique

Figure IV.2 : Teste de relargage de l'adsorption.

Figure IV. 3 : spectre IRTF CAC.

Figure IV. 4 : spectre IRTF CAT.

Figure IV.5 : Analyse par MEB.

Figure IV.6 : Analyse par DRX.

Figure IV.7 : Courbe de granulométrie de CAT.

Figure IV.8 : Influence de pH sur la quantité adsorbé.

Figure IV.9 : Influence de la dose d'adsorbant.

Figure IV.10 : Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée.

Figure IV.11 : Isotherme d'adsorption dans les conditions optimale.

Figure IV.12 : modèle de Langmuir de type I ($1/C_e=f(1/q_e)$).

Figure IV.13 : Modèle de Langmuire de type V ($1/q_e=f(1/C_e)$).

Figure IV.14 : Modèle de Freundlich ($\ln q_e=f(\ln(C_e))$).

Figure IV.15 : Modèle d'Elovich ($\ln(q_e/C_e)=f(q_e)$).

Figure IV.16 : Modèle de Temkin ($q_e=f(\ln C_e)$).

Figure IV.17 : Modèle cinétique d'ordre 2 ($t/q_t=f(t)$).

Figure IV.18 : modèle cinétique de premier ordre ($\log(q_m-q_t)=f(t)$).

Figure IV.19 : Modèle cinétique d'Elovich ($q_t=f(\ln t)$).

Figure IV.20 : Modèle de diffusion ($q_t=f(t^{1/2})$).

Figure IV.21 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption.

Figure IV.22 : Détermination des paramètres thermodynamique.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : les normes de rejet des métaux lourds en Algérie

Tableau I.2 : flux des métaux lourds dans l'environnement

Tableau I.3 : Estimation, pour l'ensemble de la terre, des quantités d'éléments-traces d'origines industrielles relâchées dans l'air, l'eau et le sol (en 10^9 g an⁻¹)

Tableau I.4 : Teneurs limites des éléments métalliques des rejets dans l'industrie du traitement de surface dans les principaux pays industrialisés et en Algérie

Tableau I.5 : Teneurs admissibles des métaux dans les eaux de surface d'après l'O.M.S

Tableau. I.6 : Divers propriétés physiques du chrome

Tableau II.1 : comparaison des deux types d'adsorption

Tableau II.2 : Le modèle de Langmuir peut être représenté sous 5 formes différentes

Tableau IV.1 : Valeur des pH pour déterminer le pH isoélectrique.

Tableau IV .2 : Variation de pH en fonction de l'adsorbant

Tableau IV.3 : Caractéristique physicochimique de CAT et CAC

Tableau IV.4 : Indexation de spectre IRTF selon la table internationale

Tableau IV.5 : Indexation des raies de diffraction

Tableau IV.6 : Paramètres d'optimisation

Tableau IV.7 : Constante de modélisation cinétique

Tableau IV.8 : Etude comparative de la capacité d'adsorption du Chrome VI par les différents adsorbants.

SOMMAIRE

Listes des figures

Liste des tableaux

Introduction général..... 1

Chapitre I

Généralités sur la pollution

| | |
|----------------------------------------------|---|
| I.1 Introduction | 3 |
| I.2 La pollution de l'eau | 3 |
| I.2.1 Les sources de la pollution..... | 3 |
| I.2.1.1 Source urbaine..... | 3 |
| I.2.1.2 Source industrielle..... | 4 |
| I.2.1.3 Source agricole..... | 4 |
| I.2.1.4 Source naturelle..... | 4 |
| I.2.1.5 Source microbiologique..... | 5 |
| I.3 Les métaux lourds | 5 |
| I.3.1 Généralités sur les métaux lourds..... | 5 |
| I.3.2 Origine des métaux lourds..... | 6 |
| I.3.3 pollution par les métaux lourds..... | 7 |
| I.3.3.1 Impact sur l'environnement | 7 |
| I.3.3.2 Impact sur la santé..... | 8 |
| I.3.4 Normes et réglementation..... | 9 |

| | |
|------------------------------------------------------|----|
| I.4 Le chrome | 10 |
| I.4.1 Définition du chrome..... | 10 |
| I.4.2 | |
| Propriétés..... | 11 |
| I.4.3 Sources de contamination par le Chrome..... | 12 |
| I.4.4 Utilisation..... | 12 |
| I.4.5 États d'oxydation du chrome..... | 13 |
| I.4.5.1 Chrome hexavalent, chrome (VI)..... | 13 |
| I.4.5.2 Le chrome trivalent, chrome (III)..... | 13 |
| I.4.6 La toxicité du chrome..... | 14 |
| I.4.7 Les procédés d'élimination du chrome (VI)..... | 15 |
| Références bibliographiques | 16 |

Chapitre II

Généralité sur l'adsorption

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1 Définition de l'adsorption | 18 |
| II.2 Les différents types d'adsorption | 18 |
| II.2.1 Adsorption physique..... | 18 |
| II.2.2 Adsorption chimique..... | 19 |
| II.3 Comparaison des deux types d'adsorption..... | 19 |
| II.4 Phénomène et cinétique d'adsorption | 20 |
| II.4.1 Phénomène..... | 20 |
| II.4.2 Modèles cinétique d'adsorption | 21 |
| II.4.2.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)..... | 21 |
| II.4.2.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre..... | 22 |
| II.4.2.3 Modèle cinétique du second ordre..... | 22 |
| II.4.2.4 Modèle de la diffusion intra particule..... | 23 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| II.4.2.5 Modèle d'Elkovich | 23 |
| II.5 Classification et description des isothermes d'adsorption | 24 |
| II.5.1 Classification..... | 24 |
| II.5.2 Description des différentes formes d'isothermes..... | 25 |
| II.6 Isotherme d'adsorption | 26 |
| II.6.1 Isotherme de Langmuir | 27 |
| II.6.2 Isotherme de Freundlich..... | 28 |
| II.6.3 Isotherme d'Elovich..... | 28 |
| II.6.4 Isotherme de Temkin..... | 28 |
| II.6.5 Isotherme de Redlich-Peterson..... | 29 |
| II.7 Facteurs influençant l'adsorption | 30 |
| II.8 Les adsorbants | 30 |
| II.9 Généralité sur charbon actif | 31 |
| II.9.1 Origine..... | 31 |
| II.9.2 Propriété physiques du charbon actif..... | 31 |
| II.10 Utilisation du charbon actif | 31 |
| II.11 Types des charbons actifs | 32 |
| II.11.1 Charbon actif en poudre..... | 32 |
| II.11.2 Charbon actif en grain..... | 32 |
| II.11.3 charbon actif en extrudé..... | 33 |
| II.12 Conclusion | 34 |
| Références bibliographiques | 35 |

Chapitre III

Partie expérimentale

| | |
|-----------------------------------------------|----|
| III.1 | - |
| Introduction | 39 |
| III.2-préparation de l'adsorbant | 38 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| III.2.1 Traitement thermique..... | 38 |
| III.2 Traitement chimique..... | 38 |
| III.3 Stockage..... | 38 |
| Principales étapes de préparation de l'adsorbant | 39 |
| Quelques images photographiques..... | 40 |
| III.3 Etude des parameter d'adsorption..... | 41 |
| III.3.1 Généralités | 41 |
| III.3.2 Calcul des paramètres d'adsorption | 41 |
| III.3.2.1 Quantité du Chrome adsorbée | 41 |
| III.3.2.2 Rendement d'élimination du Chrome..... | 41 |
| III.4 Etude des parameters qui influent l'adsorption..... | 42 |
| III.4.1 Influence du PH | 42 |
| III.4.2 Influence de la vitesse d'agitation | 42 |
| III.4.3 Influence du temps de contact et du la concentration | 43 |
| III.4.4 Influence de la concentration de l'adsorbant..... | 43 |
| III.4.5 Influence de la concentration d'adsorbant sur le pH..... | 43 |
| III.5 Isotherme d'adsorption..... | 43 |
| III.5 .1 Paramètre d'équilibre | 43 |
| III.5.2 Détermination des paramètres thermodynamique d'adsorption | 44 |
| III.5.3 Détermination des paramètres de l'adsorbant (CAT)..... | 44 |
| III.5.3.1 Taux d'humidité et la teneur en eau | 44 |
| a/ Teneur en eau | 45 |
| b/taux d'humidité..... | 45 |
| III.5.3.2 Taux des cendres et pourcentage de la matière organique (M.O) | 45 |
| a/ Taux des cendres | 46 |
| b/Pourcentage de la matière organique (M.O) | 46 |
| III.5.3.3 Mesure de la masse volumique et l'indice de porosité | 46 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| a/ Masse volumique apparent et réelle | 46 |
| b/ Indice de porosité | 46 |
| III.5.4 Détermination du pH isoélectrique pH zpc | 47 |
| Références bibliographiques | 48 |
| <i>Chapitre IV</i> | |
| Résultat et discussion | |
| VI.1 Caractérisation de l'adsorbant..... | 49 |
| IV.1.1 pH isoélectrique..... | 49 |
| IV.1.2 Variation de pH en fonction de la masse d'adsorbant..... | 50 |
| IV.1.3 Caractérisation physicochimique de (CATetCAC):charbon actif traité et commercialisé..... | 50 |
| IV.1.4 Analyse structurale par spectroscopie IRTF..... | 51 |
| IV.1.5 Analyse par microscope à balayage électronique | 54 |
| IV.1.6 Analyse par diffraction des rayons X..... | 54 |
| IV.1.7 Analyse Granulométrie..... | 56 |
| IV.2 Résultats de l'étude paramétrique..... | 57 |
| IV.2.1 Effet de pH..... | 57 |
| IV.2.2 Effet de la dose de l'adsorbant..... | 58 |
| IV.2.3 Effet de la vitesse d'agitation..... | 58 |
| IV.3 Récapitulatif de l'étude paramétrique..... | 59 |
| IV.3.1 Isotherme dans les conditions optimales..... | 60 |
| IV.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption..... | 61 |
| IV.3.2.1 Modélisation de l' isothermes de Langmuir (type I)..... | 61 |
| IV.3.2.2 Modélisation de l'isotherme de Langmuir (type V)..... | 61 |
| IV.3.2.3 Modélisation de l' isotherme de Freundlich..... | 62 |
| IV.3.2.4 Modélisation de l' isotherme d' Elovich..... | 62 |
| IV.3.2.5 Modélisation de l' isothermes de Temkin..... | 63 |

| | |
|----------------------------------------------------------|----|
| IV.3.3 Modélisation de cinétique d'adsorption..... | 64 |
| IV.3.3.1 Modélisation de cinétique d'ordre deux..... | 64 |
| IV.3.3.2 Modélisation de cinétique de premier ordre..... | 65 |
| IV.3.3.3 Modélisation de cinétique d'Eloviche..... | 65 |
| IV.3.3.4 Modélisation de diffusion intra particule..... | 66 |
| IV.4 Etude thermodynamique de l'adsorption..... | 67 |
| IV.4.1 Effet de la température..... | 67 |
| IV.4.2 Détermination des grandeurs thermodynamiques..... | 68 |
| IV.5. Etude comparative de la capacité d'adsorption..... | 69 |
| Conclusion générale | 71 |
| Référence bibliographique | 73 |
| Annexe | |

Introduction

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel. Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. [1]

En Algérie, ces activités, génératrices de pollution, couvrent les domaines suivants : l'agroalimentaire, l'extraction et la transformation du phosphate, la transformation du papier, les matériaux de construction, la production d'énergie et le textile. C'est seulement avec la nouvelle prise de conscience écologique, qu'on se rend compte, qu'au-delà des bénéfices et intérêts économique, leur influence sur le milieu récepteur et l'environnement en général est loin d'être satisfaisante. Les chercheurs scientifiques de différents horizons s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des polluants impliqués directement dans l'apparition d'un déséquilibre au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.[2] Les composés chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, hydrocarbures, phénol, colorants,) ou agricole (pesticides, engrais,) peuvent être éliminés par différents procédés telles que l'oxydation ou l'adsorption sur des solides comme les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les noires de carbone.[3]

Le procédé de purification par adsorption est le plus utilisé dans l'industrie pour son efficacité et la facilité de son exécution. Plusieurs adsorbants issus de matériaux naturels ou même synthétiques, sont étudiés et modifiés par des traitements aussi bien physiques que chimiques pour améliorer leurs efficacités d'élimination de polluants minéraux.[4] L'adsorbant le plus répandu dans les applications industrielles est le charbon actif. Ce matériau est stable, pratiquement non inflammable en raison de l'absence de produits volatils et présente d'excellentes propriétés d'adsorption. Sa disponibilité, sa capacité à fixer de nombreuses substances et sa structure formée d'associations aléatoires de plans de carbone qui lui confère une structure poreuse et donc une grande surface spécifique, élargissent ses domaines d'utilisation. Le premier but de cette étude vise à valoriser un déchet ménager solide en l'occurrence les coques d'arachides, rejeté en grande quantité dans notre environnement.[5]

Nous serons aussi intéressés à l'étude de quelques paramètres influençant sur la cinétique d'adsorption comme : le temps de contact, la masse de l'adsorbant utilisé, le pH de la solution et la concentration de l'adsorbat. Le dernier objectif est de modéliser le phénomène

et la cinétique d'adsorption en se basant sur les modèles théoriques proposés dans la littérature.

Le manuscrit comporte quatre chapitres :

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur la pollution de l'eau. Le second chapitre quant à lui est consacré à la présentation de l'adsorption et du charbon actif. Le troisième chapitre est réservé aux expériences qui concernent l'adsorption et un quatrième chapitre pour l'interprétation des résultats obtenus et de la cinétique de l'adsorption des ions Cr^{+6} en solution aqueuse. Dans la conclusion, nous ferons le bilan des acquis de ce travail.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION

- [1] CHEBLI Derradji, Traitement des eaux usées industrielles : dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, thèse de Doctorat, 2012.
- [2] R-L. Tseng, R-S. Juang, liquide-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons *Carbon* 41, 3 (2003) 487
- [3] Hu. Zhongha, M.P. Srinivasan, Mesopor. high-surface-area activated carbon . microporous and mesoporous materials, 43, 3 (2001) 267
- [4] M. Belhachemi, F. Addoun, Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs à base de noyaux de datte. *J. Soc. Alg. Chim.* 16,1 (2006) 61
- [5] A. Ayün, S. Yenisoy-karakaş, I. Duman, production of granular activated . adsorption properties. *Micropor. Mesopor. Mater* 66 (2003) 189

Chapitre I

Généralités sur la pollution

Chapitre II

Généralité sur l'adsorption

Généralités sur l'adsorption

II.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [1].

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [2].

II.2 Les différents types d'adsorption

II.2.1 Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [3].

Point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol⁻¹ tout au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [4].

II.2.2 Adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal mol⁻¹ contre quelques Kcal mol⁻¹) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [5].

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption. Il est à noter également que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de réaction chimique.

II.3 Comparaison des deux types d'adsorption

L'étude comparative entre les deux types d'adsorption selon les interprétations théorique qui peuvent justifier les résultats expérimentaux des travaux effectués est résumée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : comparaison des deux types d'adsorption

| Propriétés | Physisorption | Chimisorption |
|--------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Liaisons | Forces de van der waals | Chimique |
| Température du processus | Relativement basse | Plus élevés |
| Chaleur d'adsorption | 1 à 10 Kcal .mol ⁻¹ | >10Kcal.mol ⁻¹ |
| Processus de désorption | Facile | Difficile |
| Cinétique | Très rapide | Lente |
| Formation des couches | Multicouches | Monocouche |
| réversibilité | Réversible | Irréversible |

II.4 Phénomène et cinétique d'adsorption

II.4.1 Phénomène

Le phénomène d'adsorption est un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant. Ce processus comporte plusieurs étapes [6] résumées comme suit :

- a) . Transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers l'interne (très rapide).
- b) .Déplacement de l'eau liée jusqu'au contact adsorbant (rapide)
- c) .Diffusion à l'intérieur d'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration (lente)
- d) .Adsorption dans un micropore (très rapide)

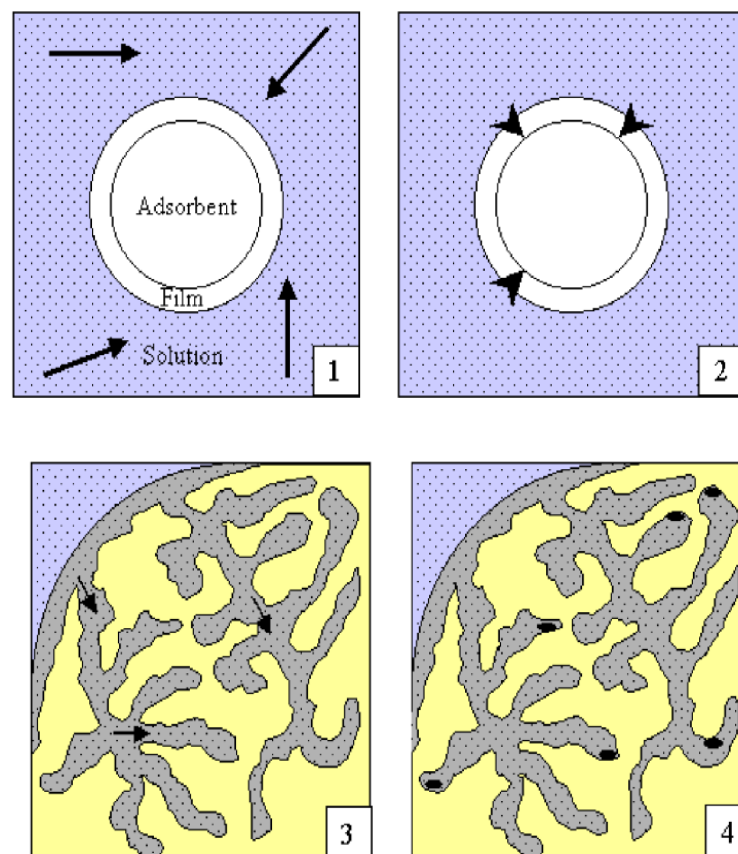


Figure II. 1. Représentation schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif en grain

II.4.2 Modèles cinétique d'adsorption

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

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance d'un adsorbat. 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 à la phase solide.

Les équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de Lagergren (modèle du premier ordre) , le modèle cinétique d'ordre deux , le modèle de diffusion intra particulaire. Etant donné que la majorité des travaux consultés au niveau de la littérature évalue le potentiel cinétique des biosorbants par le modèle cinétique d'ordre deux, le coefficient k_2 , paramètre du modèle, est au niveau de l'étude, retenu comme paramètre de comparaison des adsorbants.

II.4.2.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimé par la relation (2.1) :

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \quad \text{(II.1)}$$

k_1 (mn^{-1}) : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre.

q_t (mg/g) : Capacité d'adsorption à l'instant t .

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

L'intégration de l'équation donne la forme linéaire (II.2) [7].

$$\text{Log}(q_{ex} - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303) \cdot t \quad \text{(II.2)}$$

Le trace du graphe $\text{Log}(q_{ex} - q_t)$ en fonction de temps (t) nous permet de déterminer la constante de vitesse k_1 et d'en déduire la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (théorique).

La comparaison des quantités adsorbées à l'équilibre et expérimentale et la linéarité du graphe nous donne des informations si ce modèle décrit la cinétique d'adsorption.

II.4.2.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, Ho et Mc Kay [8-9] ont opté plutôt pour un modèle cinétique d'ordre deux. Ces deux modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour sa simplicité et d'autre part pour son application dans le domaine d'adsorption des composés minéraux et organiques sur les différents adsorbants. Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est donné par la formule (II.3) :

$$dq_t/dt = k_2 (q_e - q_t) \quad (\text{II.3})$$

L'intégration de l'équation donne la forme linéaire (II.4) [10].

$$t / q_t = 1 / (k_2 \cdot q_e^2) + (1 / q_e) \cdot t \quad (\text{II.4})$$

q_t (mg /g) : Quantité adsorbée de l'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t

q_e (mg /g) : Quantité adsorbée de l'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre

t (mn) : Temps

k_2 (g min /mg) : constante de vitesse

II.4.2.3 Modèle cinétique du second ordre

Dans cette équation il est remarqué que q_{ex} est une valeur expérimentale déduite pour une concentration C_0 du colorant au temps d'équilibre, par contre q_e (calculée) est la quantité d'adsorption maximale déduite graphiquement et de donnée la formule (II.5).

$$1/(q_{ex} - q_t) = 1/q_e + k_2 t \quad (\text{II.5})$$

q_{ex} (mg/mg) : Quantité adsorbée de l'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (exp)

q_t (mg/g) : Quantité adsorbée de l'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t

q_e (mg/g) : Quantité adsorbée de l'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (calculée)

t (mn) : temps

K_2 (g min⁻¹ /mg) : Constante de vitesse

II.4.2.4 Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [11-12]. Il est représenté par l'équation (II.6) :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{II.6})$$

k_{int} (mg/g min^{1/2}) : la constante de diffusion intra particule déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle, C'est une constante.

Le coefficient de diffusion D est déduite de la formule (II.7) :

$$D = 0.03 r_0^2 / t_{1/2} \quad (\text{II.7})$$

$t_{1/2}$ (S) : Temps de demi réaction.

r_0 (cm) : Diamètre des grains de l'adsorbant.

D (cm².s⁻¹) : Coefficient de diffusion intra particules.

La courbe de ce modèle présente une multi linéarité indiquant l'existence de plusieurs étapes.

- a). la première légèrement concave, attribuée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide (adsorption instantanée).
- b). la deuxième linéaire, où l'adsorption est contrôlée par le phénomène de diffusion intra particule (adsorption graduelle).
- c). la troisième un plateau qui correspond à l'équilibre.

II.4.2.5 Modèle d'Elkovich

Ce modèle est représenté par l'équation (II.8) :

$$Q_t = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + (1/\beta) \ln t \quad (\text{II.8})$$

α (mg/g min) : taux d'adsorption initiale.

B (g/mg) : constante relié à la surface et à l'énergie d'activation de la chimisorption.

Ce modèle n'apporte pas des hypothèses évidentes pour le mécanisme de rétention, mais il est recommandé pour des systèmes hautement hétérogènes.

II.5 Classification et description des isothermes d'adsorption

II.5.1 Classification

L'examen d'un grand nombre des résultats publiés par différents chercheurs a permis,

En 1940 à Brunauer, Deming et Teller de proposer cinq types d'isothermes [13] (figure II.2)

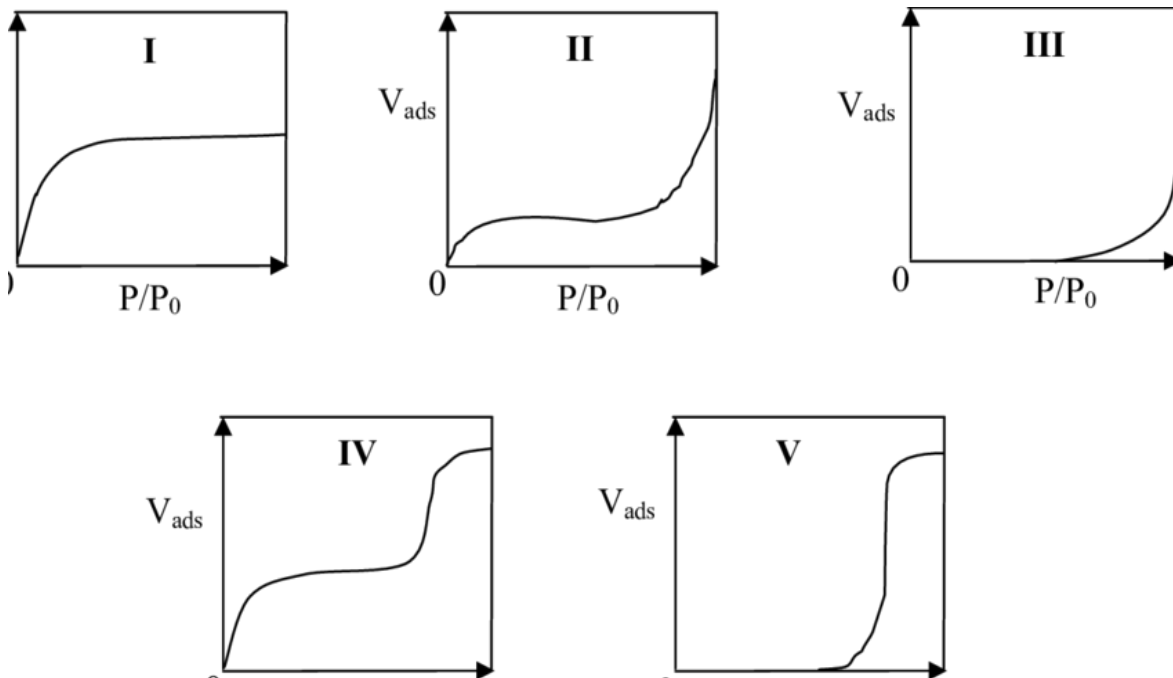


Figure II.2 :Classification de isothermes d'adsorption selon E.Brunauer

II.5.2 Description des différentes formes d'isothermes

Isothermes de type I : L'interprétation classique de cette isotherme est qu'il est relatif à une adsorption pour une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme se rencontre aussi bien en physisorption qu'en chimisorption. Cette isotherme est relative à des solides microporeux du diamètre inférieur à 25 Å environ

Isothermes de type II : C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macro pores. Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, la poly couche pouvant alors se produire au fur et à mesure que la pression relative augmente, le nombre de couche pouvant être très important.

Isothermes de type III : Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Elle est relativement rare, elle indique la formation de couche poly moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbat avec la couche est plus importante que l'interaction de l'adsorbat avec la surface adsorbant. Un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène, et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses.

Généralement les isothermes I, II et III sont réversibles. La désorption suit la même courbe que l'adsorption.

Isothermes de type IV : Cette isotherme se produit sur solides ayant des pores avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

Isothermes de type V : Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme de type III, c'est -à-dire que la poly couche démarre, bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV, la forme des isothermes de type IV et V présente à la fin une pente différente attribuée, à la géométrie des pores.

II.6 Isotherme d'adsorption :

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'impuretés en solution [14]. Plusieurs auteurs ont proposé des modèles théoriques, empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relation non cinétique $q_e = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes [15].

Gilles et coll. (1974) ont proposé des modèles d'adsorption, dont lesquels quatre types particuliers sont maintenant employés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées sur (figure II.3) [16].

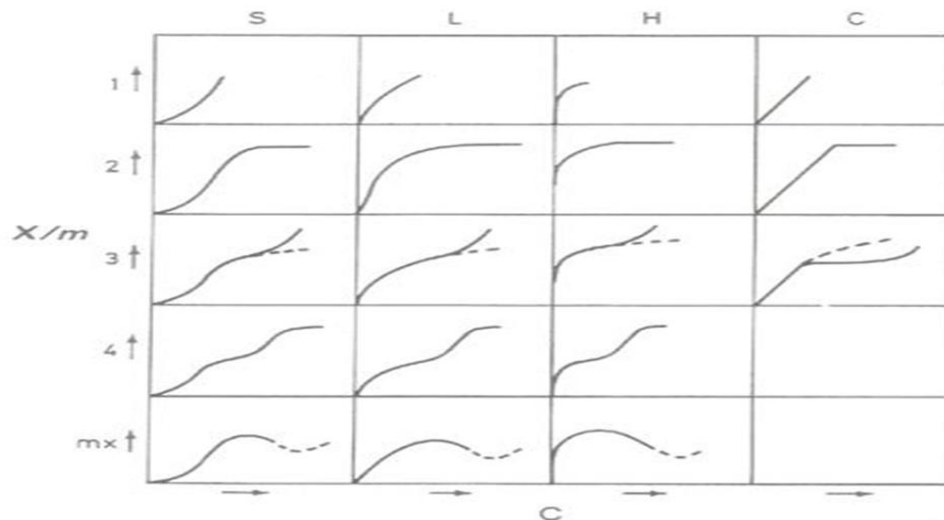


Figure II.3: Classe des isothermes [17]

La forme « S » : présente un point d'inflexion révélateur d'aux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

La forme « L » : correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau.

L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide.

La forme « H » : est un cas particulier de la forme « L », ou la pente initiale est élevée. C'est le cas où le soluté présente une forte affinité pour le solide.

La forme « C » : est une droite passant par zéro ce que le rapport q_e/C_e est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

II.6.1 Isotherme de Langmuir [16].

L'isotherme proposée en 1918, repose sur les hypothèses ci-dessous :

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorption.

- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule ; par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par l'adsorbant
- Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution
- L'activité d'un site donné n'affecte pas l'activité des sites adjacents

L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation (II.9)

$$q_e = q_{\max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \tag{II.9}$$

K_L (L/mg) : constante de Langmuir

q_e (mg/g) : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre

q_{\max} (mg/g) : Capacité d'adsorption maximale

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

Tableau II.2 : Le modèle de Langmuir peut être représenté sous 5 formes différentes

| Langmuir | Forme linéaire | Le tracé |
|----------|-----------------------------------------------------|----------------------------------|
| Type I | $1/q_e = [(1 / K_L q_{\max}) / C_e] + 1/ q_{\max}$ | 1/ q_e en fonction de 1/ C_e |
| Type II | $C_e/ q_e = (C_e/ q_{\max}) + 1/ K_L q_{\max}$ | C_e/ q_e en fonction de C_e |
| Type III | $q_e = q_{\max} - [(1/ K_L) q_e] / C_e$ | q_e en fonction de q_e/ C_e |
| Type IV | $q_e/ C_e = K_L q_{\max} - K_L q_e$ | q_e / C_e en fonction de q_e |
| Type V | $1/ C_e = K_L q_{\max} \cdot 1/ q_e - K_L$ | 1/ C_e en fonction de 1/ q_e |

II.6.2 Isotherme de Freundlich [14].

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, repose sur l'équation empirique (II.9)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.9})$$

K_F (L/g) et n : sont des constantes associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour et pour chaque température.

L'équation (II.10) de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique

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

le trace du graphe $\ln q_e = f(\ln C_e)$ nous permet de déduire la constante de Freundlich et la constante n .

II.6.3 Isotherme d'Elovich [18].

L'équation est basée sur le principe de la cinétique qui le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouches décrite par la relation (II.11)

$$q_e / q_{\max} = K_E C_e \exp(-q_e / q_{\max}) \quad (\text{II.11})$$

K_E (L.mg⁻¹) : constante d'équilibre d'Elovich

q_{\max} (mg.g⁻¹) : capacité maximale d'adsorption d'Elovich

q_e (mg.g⁻¹) : capacité d'adsorption à l'équilibre

C_e (g.L⁻¹) : concentration de l'adsorbat à l'équilibre

Si l'adsorption est décrite par l'équation d'Elovich, la constante d'équilibre et la capacité maximale peuvent être calculées à partir du tracé de $\ln (q_e / C_e)$ en fonction de q_e .

II.6.4 Isotherme de Temkin [19].

La dérivation de l'équation l'isotherme de Temkin (équation II.12) suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich.

$$q_e = (RT/b_T) \cdot \ln(A_T C_e) = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{II.12})$$

b_T et A_T : Constante de l'isotherme de Temkin

R : Constante de gaze parfaits ($8.314 \text{ k J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) : concentration à l'équilibre et T (K) : Température absolue.

II.6.5 Isotherme de Redlich-Peterson

Jassous et al ont traduit les aspects des isothermes de Langmuir et Freundlich. Ils ont présentés une équation de Langmuir avec celle de Reslich-Petersons [20] :

$$Q_e = K C_e / (1 + C_e^b) \quad (\text{II.13})$$

L'équation de cette isotherme approche relativement celle de Freundlich à la haute concentration et celle de Langmuir aux faibles concentration, K , A et b sont des constantes de l'isotherme.

Le modèle de Redlich-Petersons n'est linéarisable, a moins de considère $K_L q$ à la place de k comme pour le modèle de Langmuir [21]

La forme linéaire de l'équation de Redlich-Petersons est :

$$\text{Log}(k(C_e/q_e) - 1) = b \log C_e + \log A \quad (\text{II.14})$$

II.7 Facteurs influençant l'adsorption

• Température :

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ [22].

• pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

• Masse de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide – solide optimal est recommandé.

• Solubilité de l'adsorbat :

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption. Ils ont constaté que Les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités.

• Structure moléculaire de l'adsorbat

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules.

• Masse moléculaire 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 leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande.

II.8 Les adsorbants

Plusieurs matériaux sont utilisés en traitement de l'eau : alumine (Al_2O_3), gel de silice, terre de Fuller, terre à diatomées, tamis moléculaire, résines à micropores, résines à micropores échangeuses d'ions, dioxyde de manganèse et même « floccs de sulfate d'aluminium » et silice activée. Cependant, plus que toutes ces matières, c'est le charbon actif qui est le plus adsorbant [22].

II.9 Généralité sur charbon actif

Parmi les différentes formes de carbone il en existe seulement deux qui soient cristallines, le diamant et le graphite. Les autres espèces : noir de carbone, charbon actif et coques, sont moins bien cristallisées et possèdent des propriétés adsorbantes. L'expression « charbon actif » désigne tout matériau carboné d'origine animale ou végétale ayant subi des traitements spéciaux (carbonisation, activation), sa surface interne peut atteindre $2000-4000 \text{ m}^2/\text{g}$ [23].

II.9.1 Origine

D'origine organique ou minérale, il provient de diverses matières animales et végétales (coque de noix de coco, tourbe, houille...), les charbons actifs issus de ces derniers produits sont les plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire.

Pour des recherches spécifiques, on peut avoir recours à des produits carbonisés comme le sucre qui donne du charbon actif chimiquement pur [23].

II.9.2 Propriétés physiques du charbon actif

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Ces pores sont caractérisés par leur volume poreux (cm^3/g), leur rayon ($^{\circ}\text{A}$) et leur surface (cm^2) [23].

II.10 Utilisation du charbon actif

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

- ✓ Traitement des eaux potables et résiduaires.
- ✓ Purification de produits industriels.

- ✓ Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.
- ✓ Le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.
- ✓ Les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanation d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.
- ✓ Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie au traitement des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées [22].

II.11 Types des charbons actifs

II.11.1 Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le

PAC est ajoutée continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau [24].



Figure II.4 : charbon actif en poudre

II.11.2 Charbon actif en grain (CAG)

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



Figure II.5 : charbon actif en grain

II.11.3 charbon actif en extrudé

Le charbon extrudé est de forme cylindrique avec diamètres allant de 0.8 mm à 5mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [24]



Figure II.6 : charbon actif en extrudé

II.12 Conclusion

L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe qui est appelé plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE**Chapitre II**

- [1] Desjardins , 1990 , El Azzouzi , 1999 , Arias et coll , 2002
- [2] El Azzouzi , 1999 , Rachidi , 1994 , Mechrafi , 2002
- [3] Desjardins , 1990
- [4] El Azzouzi , El Madani , 2004
- [5] Rachidi , 1994, Mekaoui , 2001
- [6] L. Amirouche, Etude de pouvoir de sorption du cuivre II et zinc II et des poly phénol par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. U. Tizi-Ouzou Mémoire de Magister (2010)
- [7] L. Lagergren, K. Sven. Ventenskapsakad About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Handlingar Band, 24 (1998) 1-39
- [8] Y. S Ho, G. Mc kay, the kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peatwater research 34, 3(2000) 735
- [9] Y.S. Ho G. Mc Kay, Pseudo de deuxième ordre pour les processus de sorption. Processus Biochimie, 34, 5 (1999) 451-465
- [10] Ho, Y and Mc G. Kay, The sorption of Lead (II) ion on peat. Water Research, 33 ,2 (1999) 578-584
- [11] F-X.WU, R-L. Tseng and R-S. Juang. Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. Environmental Technology. V 22, Issue 6 (2001) 721-729
- [12] J.R Weber and J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, journal of sanitary Engineering Division, American society civil Engineering, V 89 (SA2) (1963) 31
- [13] L. Nikolaiev et E. Brounina chimie physique.
- [14] R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2^{ème} Edition revue et améliorée de l'école polytechnique de Montréal (1997)

- [15] M.F Edeline. L'épuration physico- chimique des eaux : théorie et technologie, 4^{ème} Edition Cebedog, sprl, liège (1998)
- [16] G. Limousin, J-P Gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa. Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, Applied Geochemistry, V 22(2007) 249-275
- [17] O. AL Mardini, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif, these doctorat Université de poitiers (2008)
- [18] O. Karnitz, L. Vinicius Alves Gurgel, J. Cesar Perin de Melo, V. R. Botaro, T. M. sacramento Melo, R. Pereira de Freitas Gil, L. F. Gil, Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. Bioresource technology V 98 (2007) 1291-1297
- [19] M.J Temkin and V. Pyshev, Recent modifications to Langmuir isotherms, Acta Physicochimica. URSS, V 12 (1940) 217-222
- [20] C. Chitour, Physicochimie des surfaces V2 OPU (2004)
- [21] S. Jallen, K. Kayandk et H. Khaer, >Equilibrium adsorption on isothermes, departement of chemical university of Belast Biotecchnol (1998)
- [22] Lourghi Lamia , Adsorption du Fufurale issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre , mémoire de Master, 2014
- [23] Bamba Drissa , Elimination de DIURON des eaux par des techniques utilisant les ressources naturelles de la coté d'ivoire ; photocatalyse solaire et charbon actif de coques de noix de coco ,thèse de doctorat , 2007
- [24] Yahiaoui Nouara , Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite de charbon actif , mémoire de Magister 2012

Chapitre III

Partie expérimentale

III.1 Introduction :

De nos jours, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières non classiques, en particulier à partir des déchets végétaux. Une quantité importante de coques d'arachides sont générées chaque année et constitue une source significative de déchets agricoles. De tels sous-produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets. Elaborer des charbons actifs à partir des déchets agricoles permet d'une part de les éliminer et d'autre part d'optimiser le rendement et les coûts de production. Le charbon actif, matériau de texture poreuse très développée, reste de loin l'adsorbant de choix dans la dépollution environnementale compte tenu de sa grande capacité et sa sélectivité d'adsorption. L'utilisation de charbons actifs à base de coques d'arachides dans le traitement des eaux polluées par les rejets industriels tels que les métaux lourds et les composés organiques (Colorants) peut-être une voie intéressante de valorisation de ces matériaux car l'Algérie est l'un des pays les plus producteurs en arachides (cacouettes).

III.2 Préparation de l'adsorbant :

Ce présent travail porte sur l'élaboration, la caractérisation et l'étude de l'efficacité du l'adsorbant élaboré à partir des coques d'arachide sur l'élimination des chromes. Après séparation des coques d'arachides. Les coquilles sont cassées puis broyées dans un broyeur.

III.2.1 Traitement thermique :

La poudre de la coque d'arachide obtenue est calcinée dans un four à moufle à une température de 450°C pendant une durée variante de 45 min, un dégagement d'une odeur est remarquée au cours de cette calcination qui diminuée lorsque le temps de calcination augmente. Le produit obtenu après calcination est une poudre de couleur noire, cette poudre est broyer une deuxième fois poudre très fine. [400 à 1000 μm].

III.2.2 Traitement chimique :

La poudre obtenue est imprégnée dans l'acide nitrique NH_3 de la pureté 80% en poids. Une légère agitation avec une baguette de verre est effectuée pour homogénéiser le mélange et favoriser le contact, puis le mélange est laissé pendant une durée de 24 h. Après ce temps d'imprégnation plusieurs lavages à l'eau sont nécessaires pour éliminer toutes les traces d'acide, un control de pH est effectué chaque deux lavages, il est à remarquer que le pH augmente progressivement avec le nombre de lavage jusqu'au pH égale à 5.

Les derniers lavages sont effectués à l'eau distillée.

III.2.3 Stockage :

La poudre est conservée dans des flacons fermés pour l'étude de l'influence et l'optimisation des paramètres sur la quantité absorbée.

Les principales étapes de préparation sont représentées dans l'organigramme suivant :

Principes étapes de préparation de l'adsorbant

On a broyé les coques d'arachides pour les maitres dans le four à moufle pour un traitement thermique à 450°C pendant 45min

Après refroidissement dans un dessiccateur on prend notre poudre pour un deuxième broyage pour obtenir une poudre très fine.

En suite le traitement chimique qui réalisé avec un acide fort de 80%, pour cela on a choisi HNO₃ pour sa disponibilité, on laisse notre poudre en contact avec l'acide pendant 24h, puis on assure plusieurs lavages à notre poudre en mesurant le pH à chaque fois jusqu'avoir le pH au voisinage de 5(les derniers lavages sont avec l'eau distillée).

On met la poudre dans une étuve à 100°C pendant 24h.après refroidissement le stockage est fait dans des bocal bien fermés.

Quelque image photographique :



Figure III.1 : L'arachide



figure III. 2 : Coque d'arachide broyée avant traitement



Figure III.3 : coque d'arachide après traitement

III.3 ETUDE PARAMETRIQUE :

III.3.1 Généralités :

L'étude paramétrique consiste à optimiser les paramètres qui influent sur l'adsorption du Chrome sur la biomasse préparée parmi ces paramètres on peut citer :

- Le pH du milieu.
- Le temps de contacts.
- La vitesse d'agitation.
- La concentration de l'adsorbant.
- La variation du pH en fonction de l'adsorbant.
- La température.

III.3.2 Calcul des paramètres d'adsorption :

III.3.2.1 Quantité du chrome adsorbée :

La quantité du Chrome adsorbé par unité de masse de l'adsorbant au temps :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

La quantité du Chrome adsorbé à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

III.3.2.2 Rendement d'élimination du chrome

Rendement d'élimination du Chrome à l'instant t :

$$R_t (\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) * 100 \quad (3)$$

Rendement d'élimination du chrome à l'équilibre :

$$R_e (\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) * 100 \quad (4)$$

$R_t (\%)$: Taux d'élimination du Chrome au temps t.

$R_e (\%)$: Taux d'élimination du Chrome à l'équilibre.

$q_t (\%)$: Quantités du Chrome est adsorbé par unité de masse de l'adsorbant au temps t.

- q_e (%) : Quantités du colorant adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre .
- C_0 (mg/L) : Concentration initiale de Chrome.
- C_t (mg/L) : Concentration résiduelle du colorant au temps t .
- C_e (mg/L) : concentration résiduelle à l'équilibre.
- V (mL) : Volume de l'échantillon.

III.4 Etude des paramètres influent l'adsorption

III.4.1 Influence du pH :

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption des colorants , des tests sont effectués sur des volumes de 10 ml de concentration initiale $C_0 = 10$ mg/L, des masses 0.01g de l'adsorbant, des barreaux magnétiques sont introduits dans des béchers dont chaque -un est ajusté à pH fixe (de 1 à 14) , l'ajustement des pH est obtenu par l'ajout goutte par goutte de HCl ou NaOH très concentré , ces derniers sont soumis à une agitation continue à une vitesse de 300 tr/mn à température ambiante pendant un temps d'équilibre de 20 minutes .

III.4.2 Influence de la vitesse d'agitation :

Pour déterminer l'influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée des tests sont effectués sur des volumes de 10mL de concentration initiale 10 mg/L , une masse de 0.01g d'adsorbant, et un barreau magnétique sont introduits dans plusieurs béchers dont chaque un est ajusté à un pH =10 chaque béchers est soumis à une vitesse d'agitation variant de (100 à 1000 trs /mn) pendant un temps d'équilibre de 20 minutes à la température ambiante.

Pour déduire la vitesse d'agitation optimale qui donne un maximum d'adsorption, le tracé du graphe quantité en fonction de la vitesse d'agitation nous permet de déterminer la vitesse optimale qui donne le maximum d'adsorption.

III.4.3 Influence de temps de contact :

Afin de déterminer l'effet du temps de contact sur l'adsorption de Chrome des tests sont effectués sur des volumes de 10mL de concentration variant de (2 à 14 mg/L)de Chrome. Une masse de 0.01g de l'adsorbant et des barreaux magnétiques sont introduits dans chaque bécher et le pH est fixé à 10, ces béchers sont soumis à une agitation continue à une vitesse de 300 tr/mn sur un agitation magnétique et on faisant varier le temps de contact (de 2 à 60 mn).

III.4.4 Influence de la concentration d'adsorbant :

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale de l'adsorbant sur l'élimination du Chrome et pour déduire la valeur optimale, des tests sont effectués sur des volumes de 10 ml de concentration initiale 10 mg /L, le pH est ajusté à 10 par l'ajout de NaOH, une masse d'adsorbant variant, de 0.01 à 0.1g est introduite dans chaque bécher contenant un barreau magnétique. Les béchers préparés sont soumis à une agitation continue à une vitesse de 300tr/mn sur un agitation magnétique pendant un temps de 20min à température ambiante.

III.4.5 Influence de la concentration d'adsorbant sur le P H :

Lors de l'étude de l'influence de la concentration de l'adsorbant sur la quantité du colorants absorbé, une mesure de pH après absorption à été effectué sur tous les essais réalisés, le tracer du graphe pH en fonction de la concentration de l'absorption nous permis de confirmer le test de relargage établi précédemment.

III.4.6 Influence de température :

Pour étudié l'influence de la température sur la quantité absorbée des tests sont effectuées sur des volumes de 10mL de concentration de 10mg/L, une masse de l'absorbant de 0.01 g et un magnétique sont introduits dans des béchers préparés, le pH de chaque solution et ajusté à 9 par une base forte NaOH, la température utilisée varié de 25°C à 70°C. Les béchers préparés sont soumis à une agitation continue à une vitesse de 300tr/mn sur des plaques d'agitation pendant une durée de temps de 15minutes. Le graphe quantité absorbée en fonction de température nous permet de déduire la température optimale qui donne une absorption maximale. Après décantation et filtration tous les solutions obtenues sont analysées par spectrophotomètre UV-Visible de pour déterminer la concentration résiduelle du colorant étudié et d'en déduire la quantité du colorant absorbée par gramme d'adsorbant ainsi que le rendement d'élimination du Chrome

III.5 Isotherme d'adsorption :

Les déférents essais d'adsorption effectués ont permis d'optimiser chaque un des paramètres étudiés, l'utilisation de ces paramètres optimum nous permettent de tracer l'isotherme d'adsorption $q_e = f(C_e)$ caractéristique du phénomène étudié et de déduire le type d'isotherme par une comparaison de cette dernière avec celle établi par Gill [1]. Des tests ont été effectuée sur des volumes de concentration variables de (2 à 50mg/L) du chrome qui sont introduits dans des béchers contenant chaque un une masse de 0.01 g de l'adsorbant de et un barreau magnétique, ces béchers sont soumis à une agitation continue sur un agitateur

magnétique à une vitesse de 300tr/mn pendant le temps d'équilibre de 15mn à la température ambiante.

III.5.1 Paramètre d'équilibre :

Les caractéristique de l'isotherme peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre R_L très utilisé dans le domaine du génie chimique pour le dimensionnement des adsorbants industriels [2,3] et dont l'utilité est la connaissance du type d'équilibre (favorable ou défavorable à l'adsorption) qui a lieu entre les phases liquides et solides. L'équilibre est dit :

Favorable si $: 0 < R_L < 1$

Défavorable si $: R_L > 1$

Linéaire si $: R_L = 1$

Irréversible si $: R_L = 0$

III.5.2 Détermination des paramètres thermodynamique d'adsorption :

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [4,5] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption et la physisorption. La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs-Helmholz. [6.7]

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (6)$$

K_c : constante d'équilibre

ΔG° (J/mol) : Enthalpie libre

ΔH° (J/mol) : Enthalpie standard

ΔS° (J/mol K) : Entropie standard

Les paramètres thermodynamique : chaleur d'adsorption ΔH° et l'entropie ΔS° des adsorbats sur la biomasse sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en Kelvin.

III.5.3 Détermination des paramètres de l'adsorbant :

III.5.3.1 Le taux d'humidité :

Le taux d'humidité est paramètre qu'on peut déterminer par une simple expérience ou le mesurer à l'aide d'un appareil à chauffage laser. Dans notre étude le test est effectué sur la poudre du coque d'arachide traité en suivant la variation de la perte de masse en fonction du

temps jusqu'à ce que la masse reste constante .

Une prise d'essai de masse m_0 de la poudre est introduite dans une capsule en porcelaine de masse P_0 , le poids total capsule et masse m_0 devient P_1 , puis bien séchée à l'étuve pendant une durée deux heures. Après séchage la capsule et son contenu est laissée refroidir dans un dessiccateur pendant 15 à 20 minute puis on pèse à nouveau le poids P_2 de la capsule et la masse initiale après séchage.

III.5.3.1 Taux d'humidité :

$$H(\%) = \left[\frac{P_1 - P_2}{P_1 - P_0} \right] * 100 \quad (07)$$

M_0 (g) : masse initiale humide (pisse d'essai).

m_s (g) : masse sèche.

P_0 (g) : poids de capsule vide.

P_1 (g) : poids de la capsule contenant la masse initiale m_0 (avant séchage).

P_2 (g) : poids de la capsule contenant la masse sèche m_s (après séchage).

III.5.3.2 Teneur en eau :

La teneur en eau est exprimée en pourcentage de la masse d'eau contenue dans l'échantillon sur la masse sèche de ce dernier.

$$T(\%) = (\text{masse humide} - \text{masse sèche}) / \text{masse sèche} .100$$

$$T(\%) = \left[\frac{p_1 - p_2}{p_2 - p_0} \right] * 100 \quad (8)$$

$$T(\%) = \left[\frac{m_0 - m_s}{m_s} \right] * 100$$

III.5.3.3 Taux des cendres et le pourcentage en matière organique:

Le taux des cendres est un critère très utilisé pour la détermination de la contamination en produit inorganique dans le matériau de départ .Lorsque le pourcentage des cendres est élevé la détermination de ce paramètre varie généralement en fonction de la l'échantillon (roches, sédiment , déchet alimentaire , sols ,argileetc.) elle peut varier de 550°C jusqu'à 1000°C pendant une durée allant jusqu'à 16 heures .

Une prise d'essai de masse m_0 (g) de l'adsorbant de granulométrie fixe et de couleur noir, est introduite dans un creuset en porcelaine de poids P_0 (g) préalablement nettoyé , le poids le totale du creuset et la prise d'essai après séchage dans une étuve à une température de 110°C

pendant 12 heures est noté $P_1(g)$.

Le creuset contenant la masse m_0 est porté dans un four à moufle à une température de 550°C pendant 6 heures jusqu'à ce que la couleur devienne blanchâtre. Le creuset est retiré puis laisser refroidir dans un dessiccateur 20 à 30 minutes. Ce refroidissement est très important pour une reproductibilité de la mesure du poids P_2 (creuset contenant la masse sèche) . Trois essais sont généralement effectués pour minimiser les erreurs.

a/Pourcentage de la matière organique MO

$$\begin{aligned} \% \text{ M.O} &= \left[\frac{(p_1 - p_2)}{p_1 - p_0} \right] * 100 \\ &= \left[\frac{m_0 - m'}{m_0} \right] * 100 \end{aligned} \quad (9)$$

$m^\circ(g)$: masse initiale in initiale après séchage (prise d'essai)

$m'(g)$: masse obtenue après traitement à 550°C (m' est inférieure à m°)

$p^\circ(g)$: poids de la capsule vide .

$p_1(g)$: poids de la capsule contenant la masse initiale m° (avant séchage) .

$P_2(g)$: poids de la capsule contenant la masse initiale m' (après séchage).

Le pourcentage de la matière organique M O peut être estimé à partir de la courbe de l'analyse thermogravimétrique TGA qui donne la variation de perte de masse en fonction de la température.

b/Taux des cendres

Le taux des cendres est déduit par calcul car la relation de base montre que le pourcentage de la matière organique et le taux des cendres compose 100(%) du produit de départ.

$$\text{Taux des cendres (\%)} = 100\% - \text{MO \%}$$

III.5.3.4 Mesure de la masse volumique et l'indice de porosité

La mesure de la masse volumique apparente (aérée) et réelle (tassée) de poudre de coques d'arachides est un test simple et rapide . On pèse une masse $m_0(g)$ de la poudre puis on l'introduit précieusement à l'aide d'un entonnoir dans une éprouvette graduée , et on note directement le volume occupé par la masse $m_0(g)$. On tape légèrement à l'aide d'une baguette

de verre les parois de l'éprouvette on remarque que le volume $V_1(\text{mL})$ initiale passe à un volume $V_2(\text{mL})$, notant que $V_1(\text{mL})$ est supérieur à $V_2(\text{mL})$. Trois essais sont nécessaires pour faire la moyenne et minimiser les erreurs.

a/Masse volumique apparente et réelle

$$\rho(\text{apparente}) = \frac{m_0}{V_1} \quad (10)$$

$$\rho(\text{réelle}) = \frac{m_0}{V_2}$$

m_0 (g) : La masse initiale (prise d'essai).

$V_1(\text{mL})$: Volume aéré occupé par la poudre du coque d'arachides.

$V_2(\text{mL})$: Volume tassé occupé par la poudre du coque d'arachides.

b/ Indice de porosité :

L'indice de porosité représente le pourcentage du volume total du vide, des pores, des cavités dans l'absorbant par rapport au volume apparent de ce dernier, c'est un paramètre qui nous renseigne sur la microporosité de l'absorbant.

$$I_p = \left[\frac{1 - \rho(\text{apparente})}{\rho(\text{réelle})} \right] * 100 \quad (11)$$

III.5.4 Détermination du p H isoélectrique pH_{zpc}

Le p H de charge nul (pH_{zpc}) de coque d'arachide traité à l'acide nitrique a été déterminé selon la méthode (Cerovic et al , 2007) [8] , des volumes de 20 mL d'une solution de KNO_3 de concentration 0.01 M sont introduits dans des béchers .le p H (initial) de chaque une des solutions est ajustée à un p H variant entre 1 à 13 par ajout goutte par goutte soit de NaCl au milieu acide ou NaOH concentré au milieu basique pour éviter l'effet du volume . puis on introduit une masse de 0.1g de l'adsorbant CAT et un barreau magnétique dans chaque bécher , ces derniers seront soumis à une agitation continue pendant une durée de 24 heures à une vitesse de 300 tr /mn sur un agitateur magnétique à la température ambiante 20 à 21 °C , après ce temps d'agitation on mesure le p H (final) de chaque solution .

Le trace de la courbe p H (initial) nous permet de déterminer le pH_{zpc} qui correspond au point de la courbe $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$.

Référence bibliographiques

- [1] I. Nduwayezu, adsorption et Désorption du plomb dans un sableux ; maîtrise en science de l'environnement ; (2010) université du Québec
- [2] R.H Perry's Chemical Engineers Handbook, 6th ed, Mc Graw-Hill, USA, (1997).
- [3] R.E. Reyab, mass transfer-Operation, 3th Edt, Mc Graw-Hill, New York, (1981).
- [4] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 71(1960).3973
- [5] A. Ramesh, D.J. Lee, J.W. Wong, J of Colloid and Interface Science 291(2005).588
- [6] Y.O.S. Ho, G. Mc Kay, pseudo de deuxième ordre pour les processus de sorption. Processus Biochimie, 34,5(1999) 451-465
- [7] Ho. Y and McK, G The sorption of lead (II) ion peat. Water Research, 33(1999).578-584
- [8] Lj. S. Cerovic, S. K. Milonjic, M. B. Todorovic, M. I. Trtanj, Y. S. Pogozhev, Y. Blagoveschenskii, E. A. Lavashov, point of zero charge of different carbides. Colloids. Physicochem. Eng. Aspects, V 297(2007)1-6.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV: Caractéristique de l'adsorbant

IV.1.1: pH isoélectrique:

Conditions expérimentaux:

Dose de l'adsorbant = 0.1g/l, temps d'agitation = 24 h température = 18°C, KNO₃ de concentration $C_0 = 0.01\text{mg/l}$, vitesse d'agitation = 250 tr/min, le pH mètre est calibré par les standard pH = 4,7 et 12.

Tableau IV.1 valeurs de pH pour déterminer le pH isoélectrique.

| | | | | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| pH₀ | 1.7 | 3.05 | 5.05 | 6.04 | 7.04 | 7.73 | 9.54 | 11.99 | 12.70 |
| pH_f | 1.52 | 2.7 | 4.75 | 5.71 | 6.98 | 7.10 | 8.55 | 10.79 | 12.03 |

- Si le pH de milieu est \leq pH zpc : il ya prédominance des charges positives dans l'adsorbant, ce ci est favorable pour la fixation des anions.
- Si le pH de milieu est \geq pH zpc : il y a prédominance des charges négatives dans l'adsorbant, ce ci est favorable pour la fixation des cations.

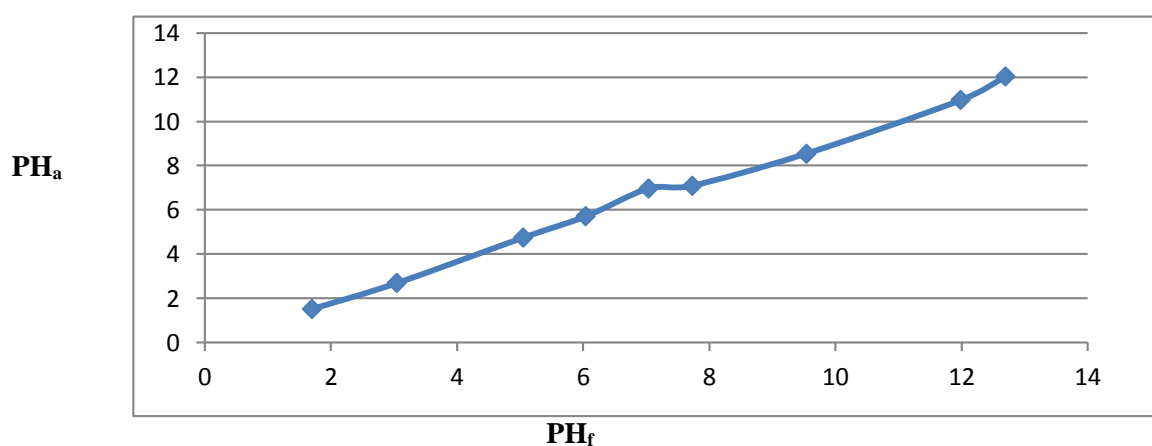
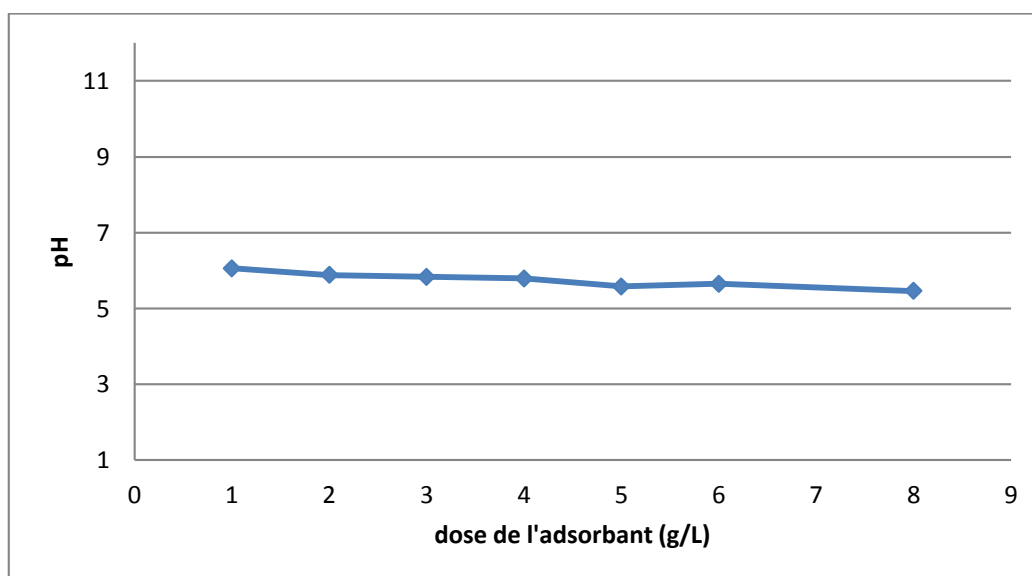


Figure 1: détermination du point isoélectrique.

- D'après le graphe on détermine le point isoélectrique **pH zpc :6.**

IV.1.2 Variation de pH en fonction de la masse de l'adsorbant:**Tableau IV.2 :** variation du pH en fonction de l'adsorbant

| | | | | | | | |
|--------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| M (g) | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 0.08 |
| pH | 6.056 | 5.88 | 5.83 | 5.79 | 5.58 | 5.65 | 5.46 |

**Figure IV.2 :** Teste de relargage de l'adsorbant.

La figure IV.2 montre que le pH est pratiquement invariable, ce dernier peut être estimé à 5.80, par conséquent l'augmentation de la masse d'adsorbant n'influe pas sur le pH de milieu réactionnel.

VI.1.3 Caractérisation physicochimiques de charbon actif traité et charbon actif commercialisé:

Tableau III .3 caractéristiques physicochimiques

| propriétés | Charbon actif traité | Charbon actif comercialisé |
|--------------------------|----------------------|----------------------------|
| Taux d'humidité(%) | 3.7 | 0.07 |
| Teneur en eau (%) | 0.210 | 0.201 |
| pH à 20°C | 6.88 | 5.97 |
| Densité apparente(Kg/m3) | 501 | 206 |
| Indice de porosité Ip | 22 | 5.62 |

IV.1.4 Analyse structurale par spectroscopie I RTF:

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, permettant l'identification des groupements fonctionnelles existant dans l'adsorbant et qui sont responsable de la fixation des polluants. Les analyses par spectroscopie IR ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à transformateur de fourrier de type « FT Bomen-michelson-canada ».

Le spectre IR est effectué sur des pastilles de 1 cm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur dont le rapport massique échantillon /KBr (2/98).le mélange des deux poudre est homogénéisé puis comprimé sous une forte pression, sous vide, cette pastille est placée dans un porte échantillon soumis à un trajet de faisceau lumineux. L'échantillon absorbe une certaine quantité de lumière et diffracte une autre, cette intensité diffractée est une caractéristique de l'échantillon se traduit se forme de pics.

L'indexation de ces pics est effectuée à l'aide d'une table internationale permettant l'identification des fonctions probable.

La figureIV. 3 illustre les principales bondes caractéristiques de l'échantillon.

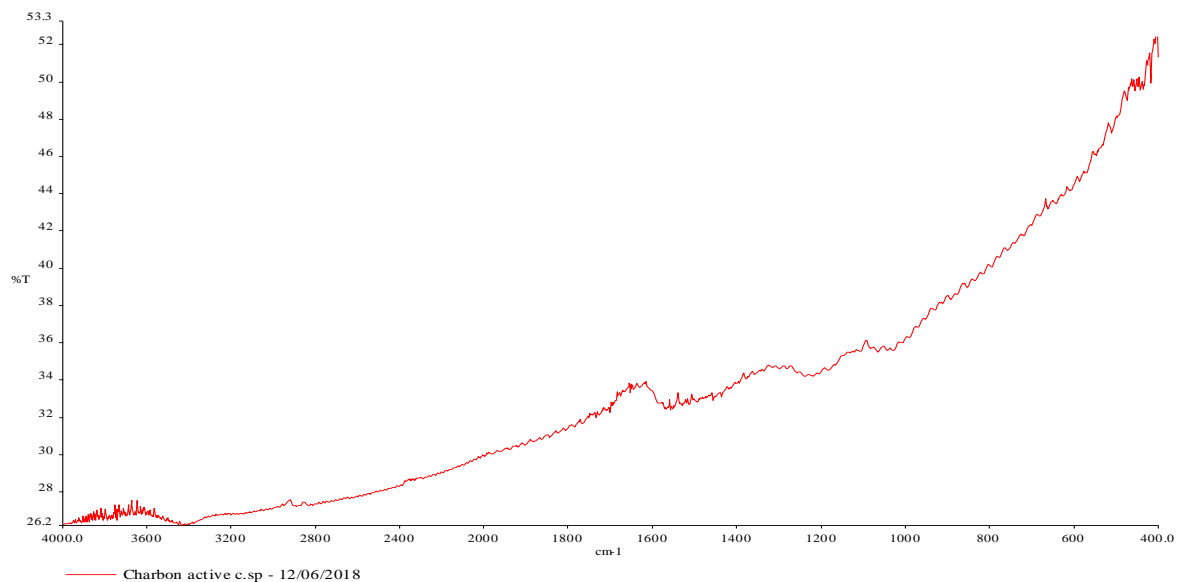


Figure IV.3 : Spectre IRFT de charbon active commercialisé

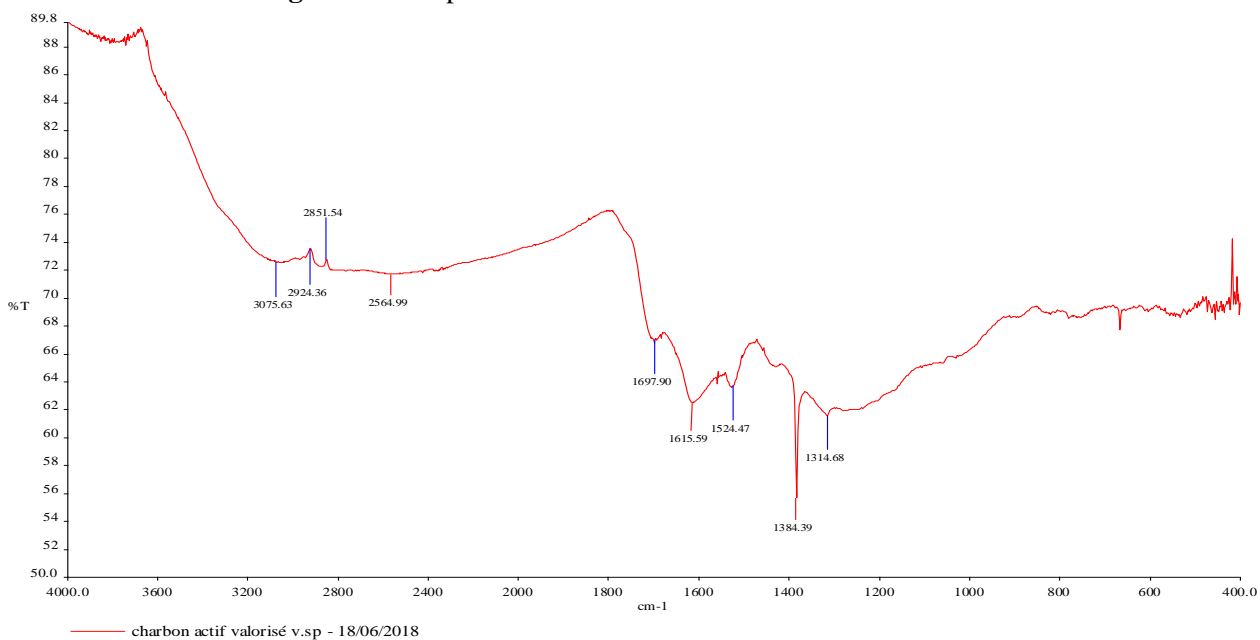


Figure IV. 4 : spectre IR de charbon actif traité

Tableau IV.4 indexation du spectre selon la table international.

| Nombre d'onde | Fonction probable |
|------------------------|---------------------------------------|
| 3075.63 | C-H (alkane) |
| 2851.54 | C-H (Méthine) |
| 2924.36 | C-H(Méthylène) |
| 2564.99 | N-H (amine secondaire) |
| 1697.90 | C=O(acide carboxylique saturé) |
| 1615.59 | C=N(amine alphasique) |
| 1524.47 | N-O(composé nitro aromatique) |
| 1314.68-1384.86 | C-H (méthyle) |

IV.1.5 Analyse par microscope électronique à balayage :

La morphologie des feuilles de charbon étudiés a été observée par microscope électronique à balayage (MEB) possédant un accessoire de balayage (ASID) et un analyseur (EDAX.)

On ne remarque pas une différence significative entre le charbon actif commercialisé et notre charbon vélarisé à base de coque d'arachide..

IV.1.6 Analyse par diffraction des rayons X :

Les échantillons sont soumis à un faisceau de rayons X par un générateurs de haute tension dont la longueur d'onde de la radiation utilisé $\text{Cu. K}\alpha$ (1.5418 Å), dans les conditions intensité et le voltage ($I=30\text{mA}$, $V=330\text{K.volt}$)

Les échantillons adsorbent une certaine quantité de faisceau et diffractent une autre, l'intensité diffractée est proportionnelle à la composition de l'échantillon l'enregistrement des diffractogrammes $I=f(2\theta)$ permet de conclure l'état cristallin ou amorphe de l'échantillon :

- ✓ **L'existence des pics montre une répartition régulière des atomes, et la structure est ordonnée**
- ✓ **L'existence des pics justifie l'état amorphe de l'échantillon dou une structure désordonnée.**

L'identification des pics s'effectue par comparaison des bandes obtenues dans le spectre au fiche ASTM « AMERICAN Society for Testing Materials » existante dans la banque de donné.

Le principe de la DRX et l'indexation des raies est basé sur la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

n : ordre de la réflexion

d : distance inter réticulaire (Å)

θ : Ade diffraction (degré)

λ : longueur d'onde utilisé ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.54\text{Å}$)

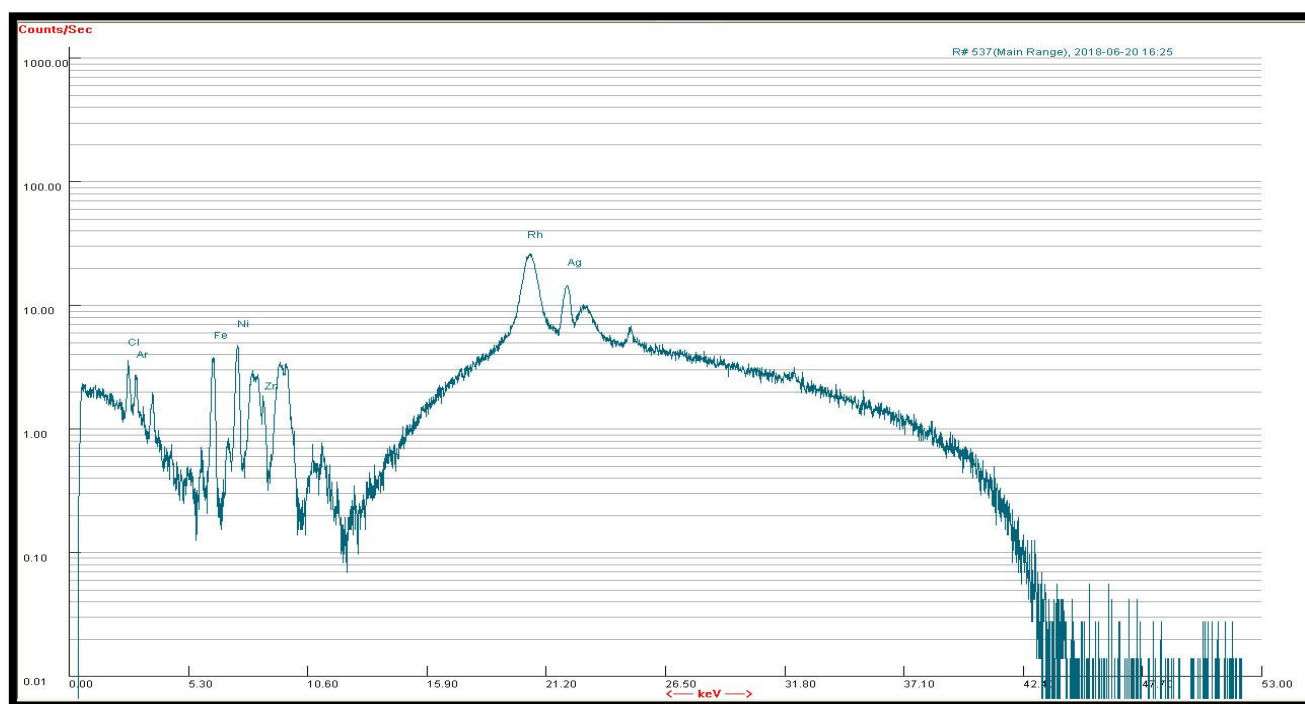


Figure IV.6 : spectre DRX de charbon actif

Les résultats de l'indexation des raies de diffraction sont regroupés dans le tableau IV.5

Tableau IV. 5 : Indexation des raies de diffraction

| θ CAC | D | θ CAT | d |
|--------------|-------|--------------|-------|
| 12 | 4.23 | | |
| 20 | 2.208 | 33 | 1.420 |
| 46 | 0.989 | | |

VI.1.7 Granulométrie :

Les résultats de cette analyse révèlent un charbon de granulométrie homogène dans la marge 400 à 1000 μ m comme le montre la figure :

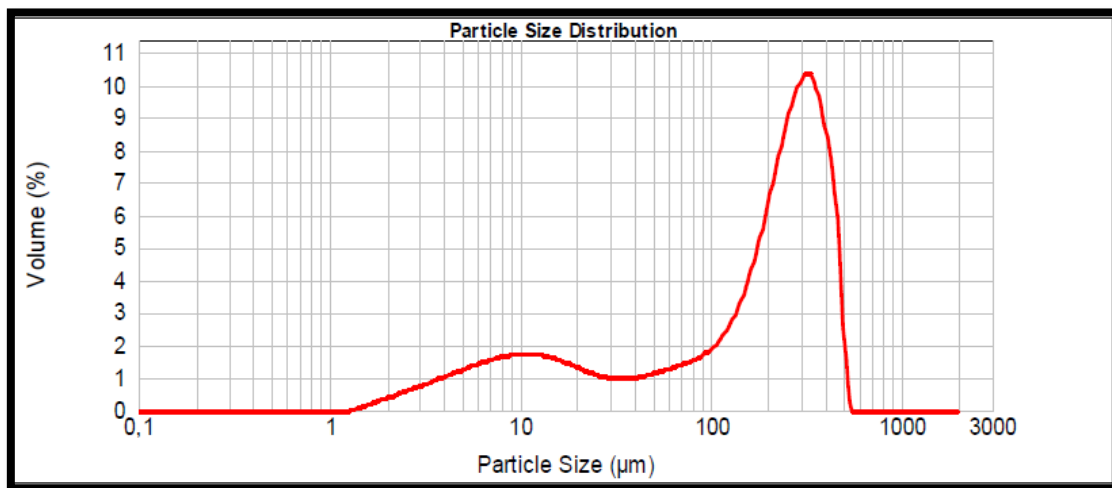
$D [3,2] = 25,563 \mu\text{m}$.

$D [4,3] = 198,720 \mu\text{m}$.

$D (v, 0,1) = 8,002 \mu\text{m}$.

$D (v, 0,5) = 205,575 \mu\text{m}$.

$D (0,9) = 399, 108 \mu\text{m}$.



FigureIV.7 : courbe de granulométrie du CAT

IV.2 Résultats de l'étude paramétrique

III.2.1 Effet du pH :

Le pH est un paramètre très sensible dans la théorie d'adsorption ,pour cela son optimisation constitue une étape importante pour la valorisation de l'adsorbant préparé .

La figure IV.8 suivante représente la variation de quantité adsorbée du Chrome en fonction de pH.

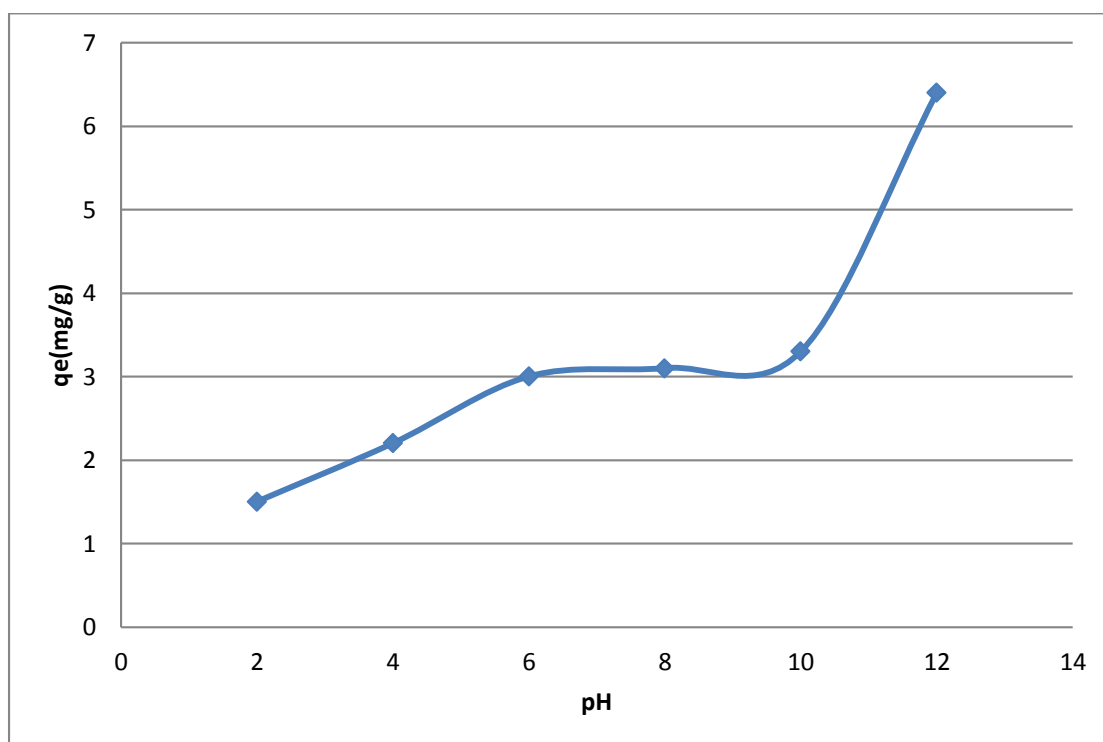


Figure IV.8 : Influence du pH sur la quantité de Chrome adsorbé.

Dose de l'adsorbant 1g/L , temps de contacte 15 min, vitesse d'agitation :300tr /min à une température ambiante 25°C et un pH varie de 2 à 12.

La courbe montre que la quantité adsorbé augmente lorsque le pH augmente .On peut déduire que la quantité maximale du Chrome adsorbée $q_m = 6.4$ mg/g pour pH =12.Il est remarqué que pour des pH supérieur à 10la dégradation de la couleur jaune observée ceci nous permet de retenir le pH au voisinage de 10.

IV.2.2 effet de dose de l'adsorbant :

Le contacte entre les particules de l'adsorbant et le Chrome est responsable des forces électrostatique, et de plus intervienne dans le calcul des quantités d'adsorption instantanée. A cet effet nous avant essayé d'étudier son influence.

La figure IV.9 illustre les résultats obtenus.

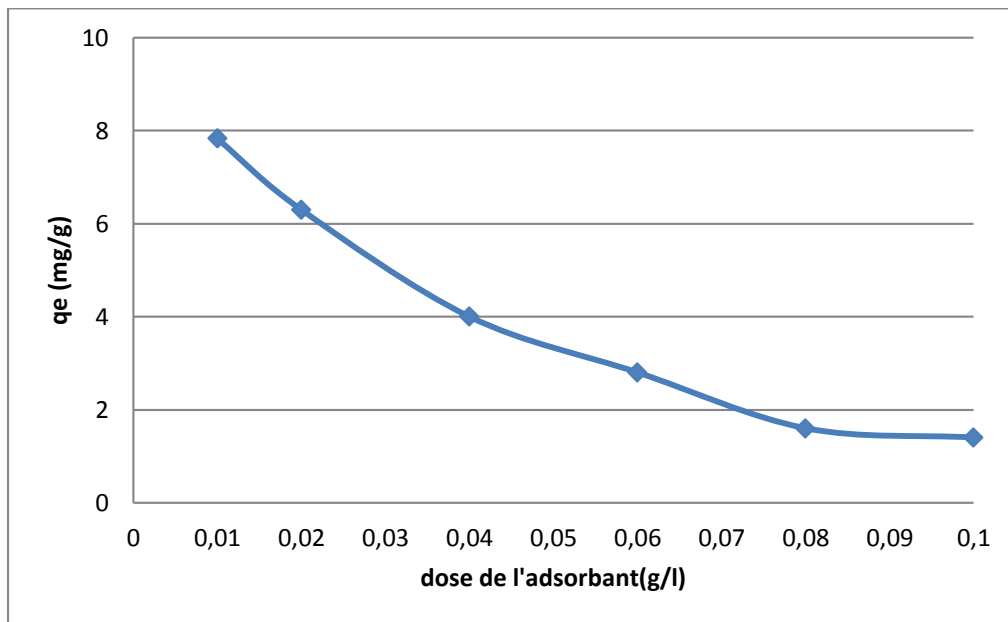


Figure IV.9 : Influence de dose de l'adsorbant.

Dose de l'adsorbant : (0.01 -0.1)mg/l ,temps de contacte 20 min avec un vitesse d'agitation :300trs / min, température de 25°C et pH =10.

Le graphe montre que la capacité d'élimination du chrome est inversement proportionnelle à la dose de l'adsorbant .Notant que le maximum d'adsorption est obtenu pour la plus faibles dose de l'adsorbant **0.01 mg/l**.

IV.2.3 Effet de la vitesse d'agitation :

Généralement pour les faibles vitesses d'agitation ce paramètre possède un effet favorable, mais pour les vitesses élevées il se passe un phénomène de désorption qui défavorise l'adsorption .la figure 10 montre l'influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de rétention du chrome.

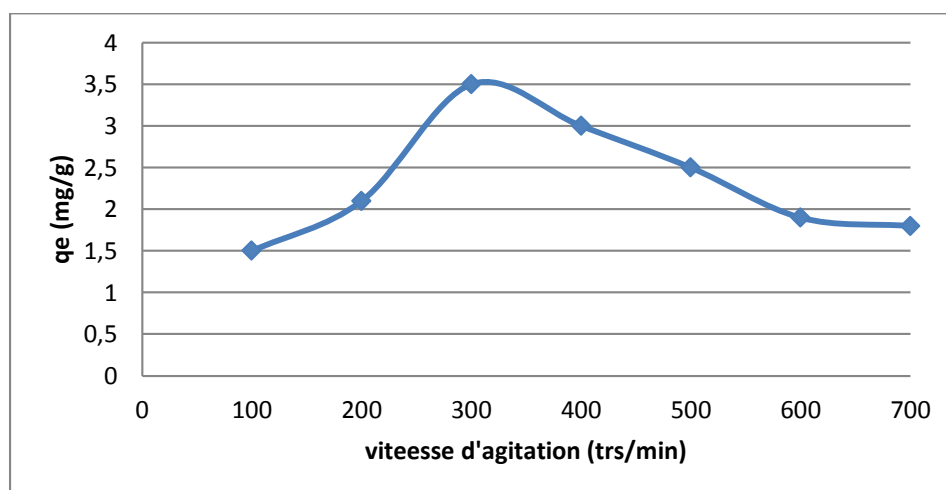


Figure IV.10 : Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée.

Dose de l'adsorbant 0.01g/ L, temps de contact : 20min(vitesse d'agitation de 100 à 700 trs /min à la température ambiante et avec un pH de 10.

La courbe montre que la quantité adsorbée augmente lorsque la vitesse d'agitation augmente de 100 à 350trs /min et au supérieure de là la désorption est favorisé car il se passe un phénomène de tourbillon [1].la vitesse optimal déduite de cette courbe est de 300 trs/min qui donne le maximum d'adsorption $q_m = 3.5$ mg/g .Cette valeur optimal sera obtenue pour le tracé de l'isotherme caractéristique du phénomène.

IV.3: Récapitulatif de l'étude paramétrique

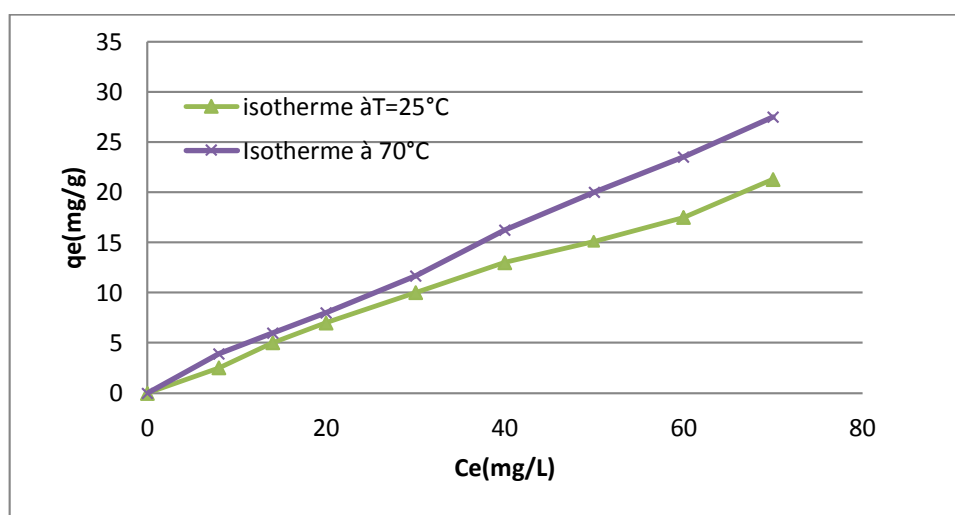
L'ensemble des résultats obtenus lors de l'optimisation des paramètres analytiques influent sur la capacité d'adsorption sont consignés dans le tableau III.6 ci-dessous.

Tableau IV.6 : paramètres d'optimisation.

| Paramètre | Valeur optimale |
|------------------------------|-----------------|
| pH | 8 |
| Temps de contacte(min) | 60 |
| Dose de l'adsorbant (g/l) | 0.01 |
| Vitesse d'agitation(trs/min) | 300 |

IV.3.1 Isotherme dans les conditions optimales :

Les paramètres d'optimisation sont retenus pour le tracé de l'isotherme d'adsorption du Chrome à deux températures 25 et 70°C. Ceci nous permet de classer cette isotherme selon la classification de **Gill** et de voir l'effet de la température sur la capacité de rétention du Chrome par la coque d'arachide traité.

**Figure 11** : Isotherme d'adsorption dans les conditions optimales.

La figure IV.11 montre que les deux isothermes sont de type Langmuir I, selon la classification générale [2], et que l'augmentation de la température augmente la capacité d'adsorption du chrome

IV.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de déterminer les capacités d'adsorption maximales à la température étudiée nous avons appliqué des différents modèles théoriques tels que Langmuir, Freundlich, Temken et Elovich sous formes linéaires. Les courbes de régressions obtenues sont représentées dans les figures ci-dessous.

IV3.2.1 Modélisation de l'isotherme de Langmuir (type I) :

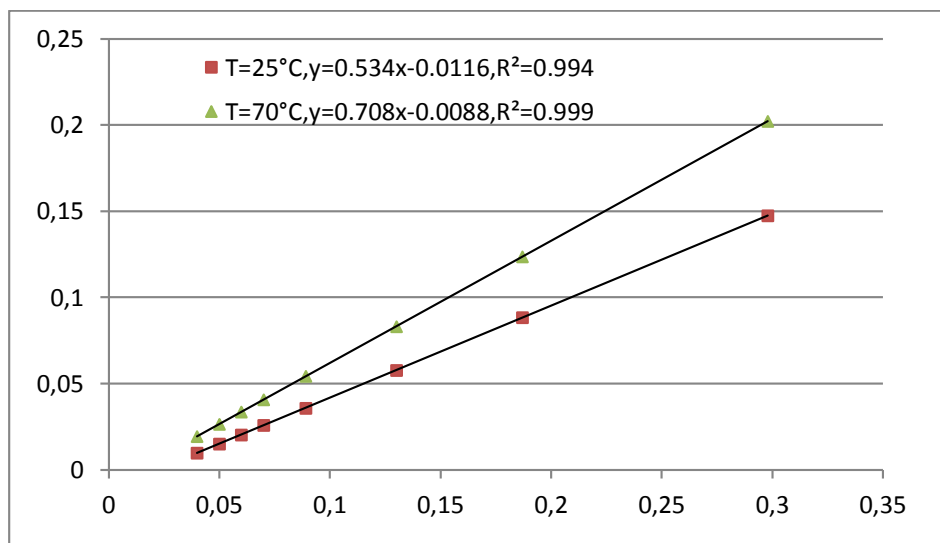


Figure IV.12 : modèle de Langmuir (type I) : $1/C_e=f(1/Q_e)$

IV.3.2.2 Modélisation de l'isotherme de Langmuir (type V) :

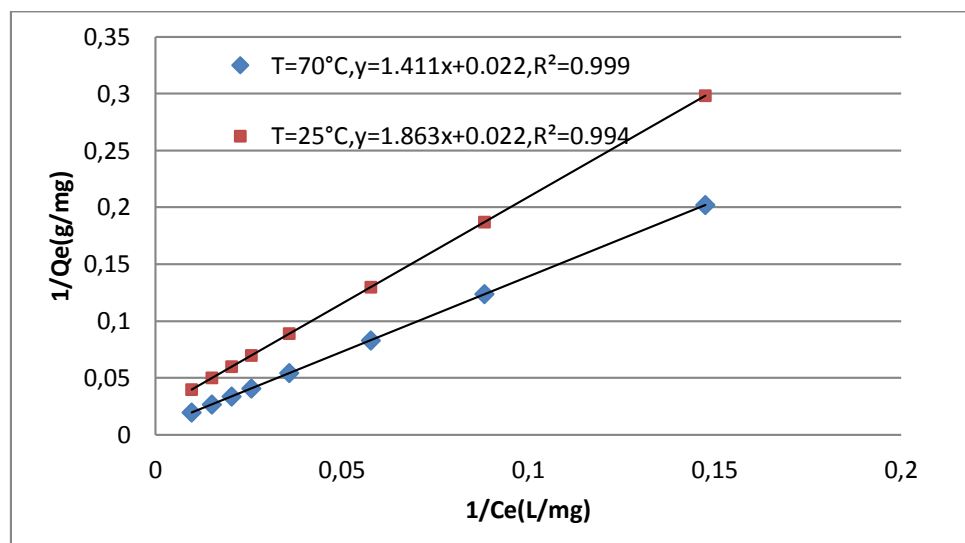


Figure IV.13 : modèle de Langmuir type V : $1/Q_e=f(1/C_e)$

IV.3.2.3 modélisation de l'isotherme de Freundlich :

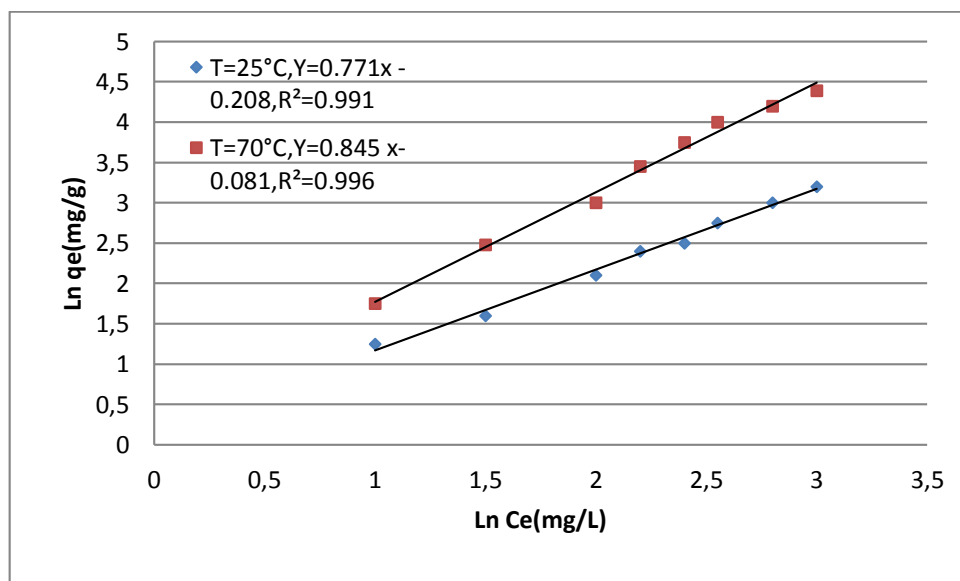


Figure IV.14 : modèle Freundlich $\text{Ln}(q_e) = f(\text{Ln } C_e)$

IV.3.3.4 Modélisation de l'isotherme d'Elovich :

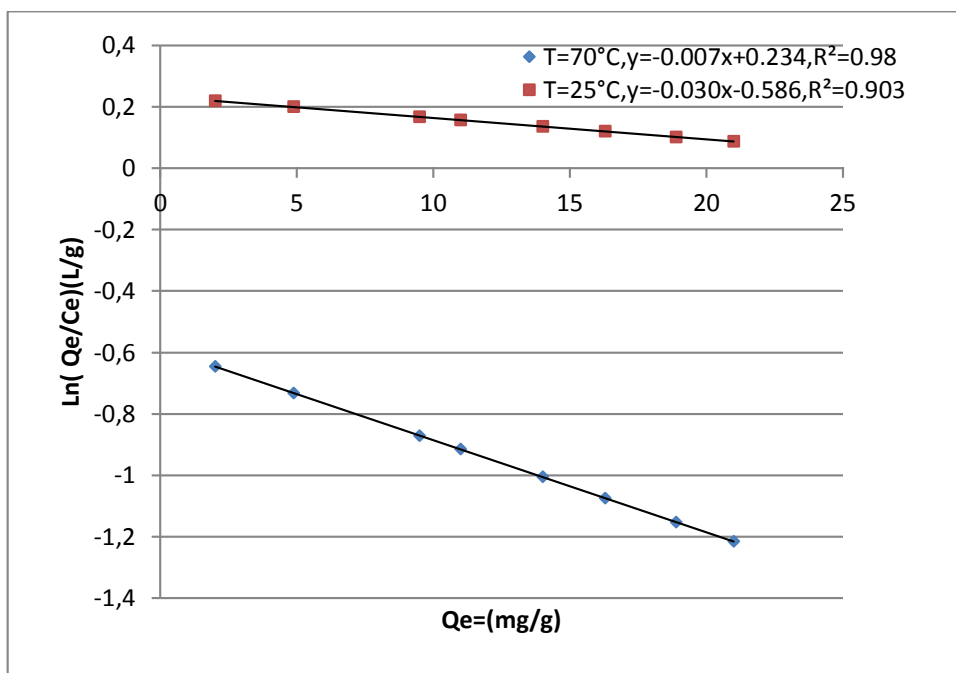


Figure IV.15 : modèle d'Elovich $\ln(q_e / C_e) = f(q_e)$

IV.3.2.5 Modélisation d'isotherme de Temkin :

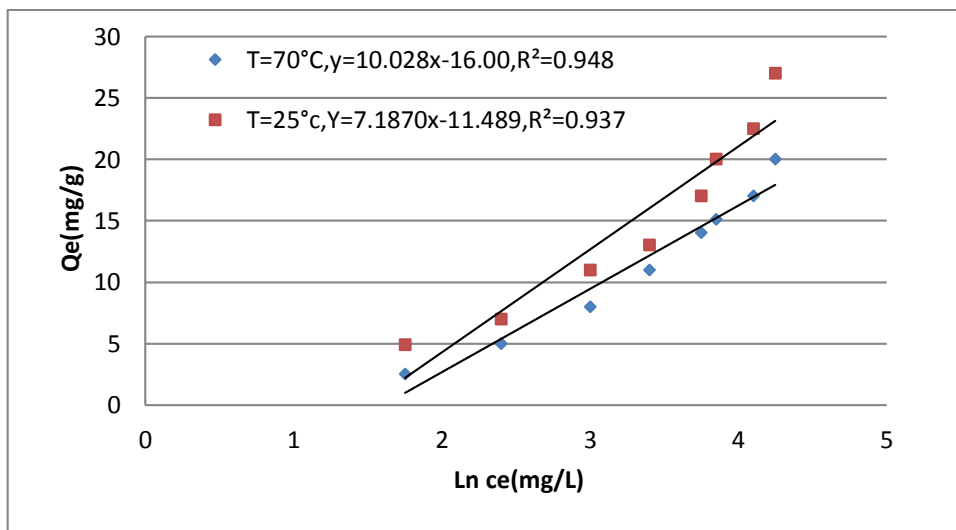


Figure IV.16 : Modèle de Temkin $q_e = f(\ln C_e)$.

Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du chrome sur les coques d'arachides traités par les différents modèle au température étudiées ainsi quelles constants des modèles déduites des droits de régressions sont résumés dans le tableau IV.7 ci-dessous.

Tableau IV.7: résultat de la modélisation de l'isotherme par les différents modèles.

| température | T= 25°C | | | T=70°C | |
|-------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Modèle | Trace | constants | R ² | constant | R ² |
| Langmuir I | $1/Q_e=f(1/C_e)$ | $Q_{max} :45,45\text{mg/g}$ $K_L :0,0118\text{g/mg}$ | 0,994 | $Q_{max} :83,33\text{mg/g}$ $K_L :0,0085 \text{g/mg}$ | 0,999 |
| Langmuir V | $1/C_e=f(1/Q_e)$ | $Q_{max} :46,03\text{mg/g}$ $K_L :0,0116 \text{g/mg}$ | 0,994 | $Q_{max} :88,5\text{mg/g}$ $K_L :0,0085$ | 0,999 |
| Freundlich | $\text{Ln } Q_e=f(\text{Ln } C_e)$ | $K_f :0,812\text{mg/g}$ $1/n :0,77$ | 0,991 | $K_f :0,922\text{mg/g}$ $1/n :0,845$ | 0,996 |
| Elovich | $\text{Ln}(Q_e/C_e)=F(Q_e)$ | $Q_{max} :33,30\text{mg/g}$ $K_L :0,016\text{g/mg}$ | 0,973 | $Q_{max} :142,8\text{mg/g}$ $K_L :0,0088\text{g/mg}$ | 0,89 |
| Temkin | $Q_e=f(\text{Ln } C_e)$ | $K_E :0,20215\text{L/mg}$ $\beta_T :7,18$ $\Delta Q :15,538\text{kJ/mol}$ $\beta_T :RTQ_m/ \Delta Q$ | 0,937 | $K_E :0,2028 \text{/mg}$ $\beta_T :10,028$ $\Delta Q :25,167 \text{kJ/mol}$ $\beta_T :RTQ_m/ \Delta Q$ | 0,948 |

On remarque que la capacité maximale d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température .l'examen des modèle théorique montre que le modèle de Langmuir d'écrit parfaitement les résultats expérimentaux ceci est confirmé par le coefficient de corrélation ($R^2=0.99$) la quantité maximal obtenue selon se modèle est de 46.03mg/g à $T=25^\circ\text{C}$ et elle passe à 88.5 mg/g pour $T=70^\circ\text{C}$.L énergie d'adsorption déduit selon le modèle de Temkin $\Delta Q :25.167 \text{kJ/mol}$ montre que l'adsorption est favorable ceci peut être attribué à l'existence des forces d'attractions électrostatiques entre les site négatives de l'adsorbant et le Chrome cationique.

Le paramètre d'équilibre R_L calculé ($0 < R_L < 1$) montre que l'adsorption est favorable [3] pour la gamme de concentration étudiée dans les deux température étudiée.

IV.3.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption :

IV.3.3.1 Modélisation de la cinétique d'ordre 2 :

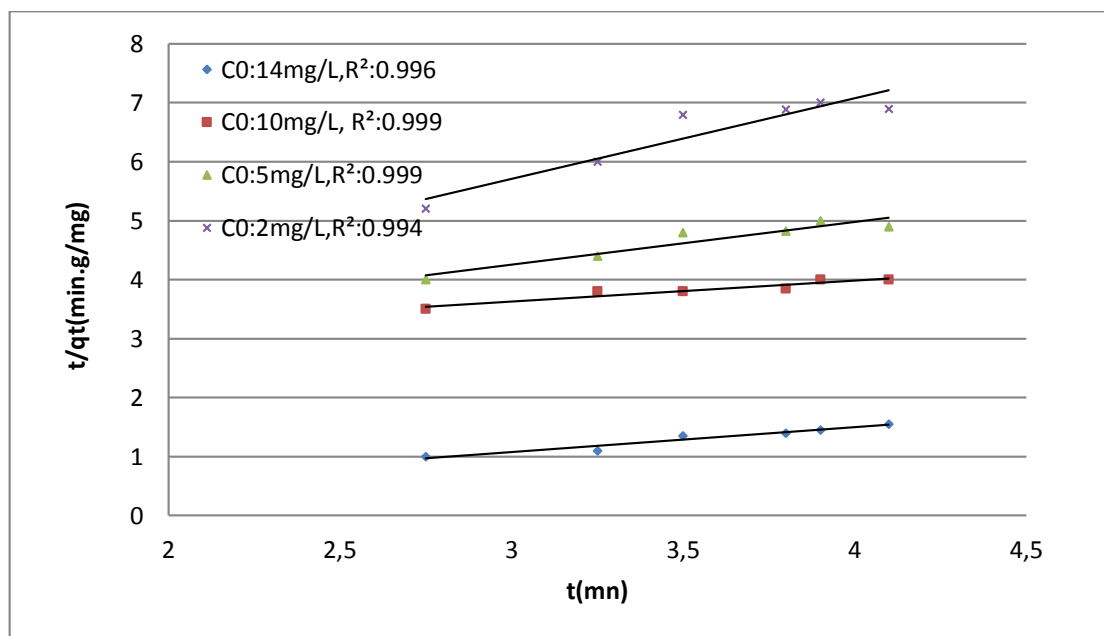


Figure IV. 17 : modèle cinétique d'ordre 2 : $t/q_t=f(t)$

IV.3.3.2 Modèle cinétique du premier ordre :

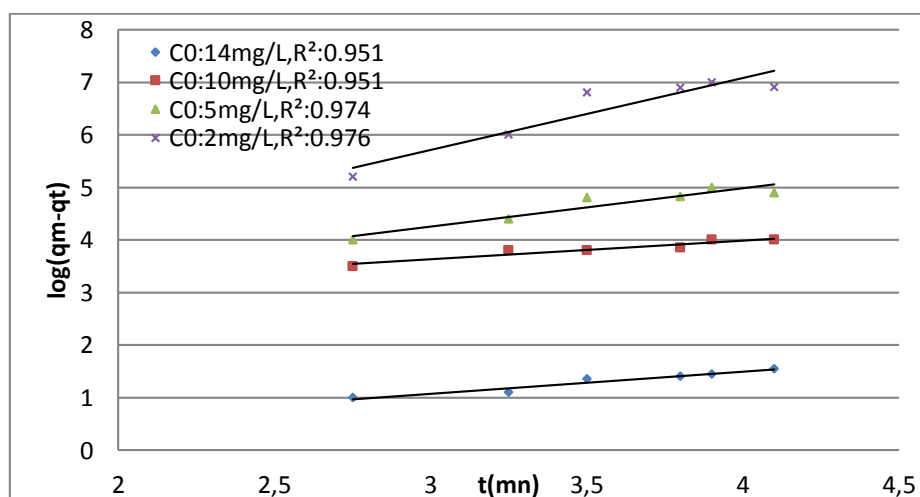


Figure 18 : modèle cinétique d'ordre 1 : $\log(q_m - q_t)=f(t)$

IV.3.3.3 Modèle cinétique d'Elovich :

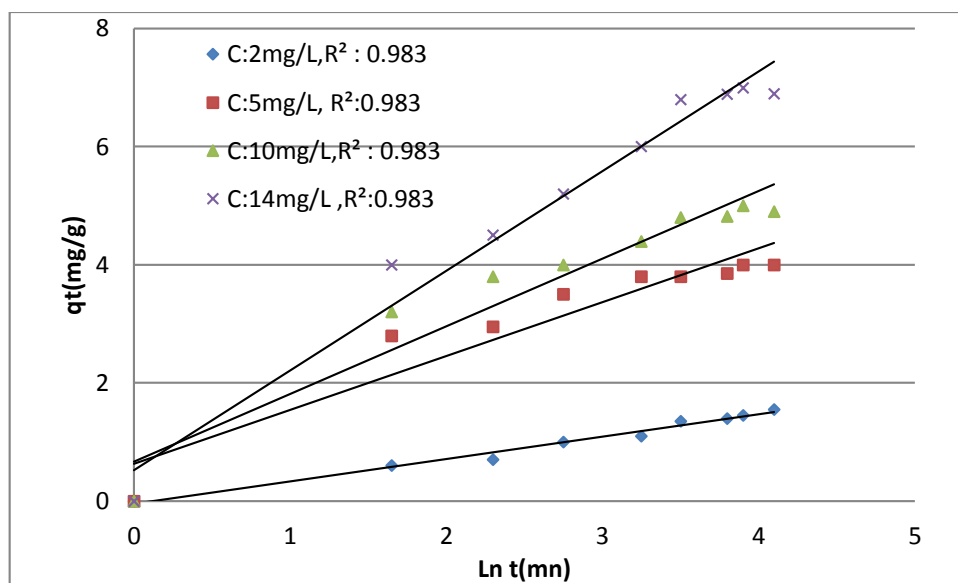


Figure IV.19 : modèle cinétique d'Elovich : $q_t=f(\ln t)$

IV.3.3.4 Modèle cinétique de diffusion intra particule :

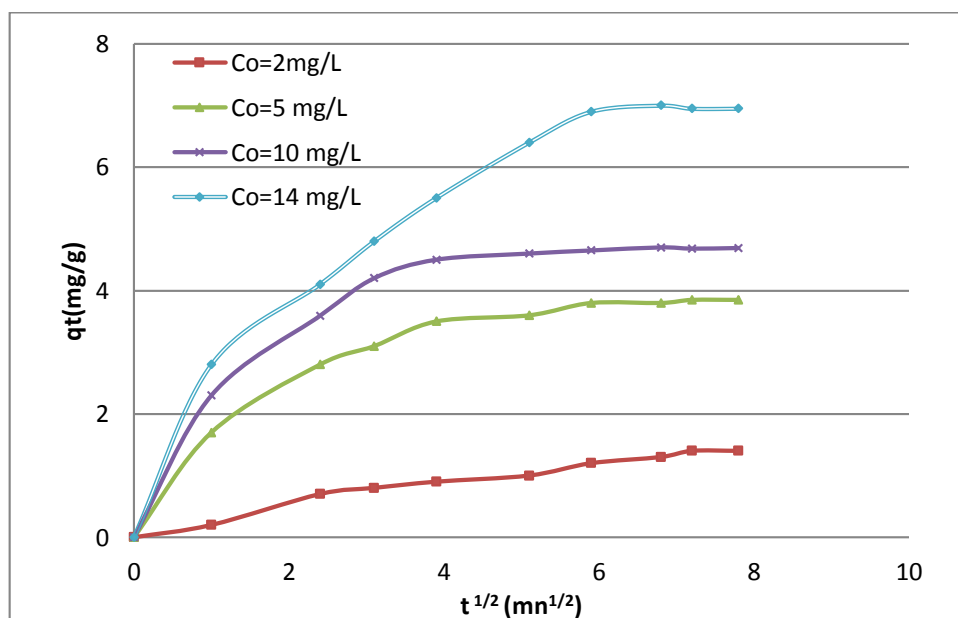


Figure IV.20 : modèie de diffusion $q_t=f(t^{1/2})$

La modélisation des cinétiques d’adsorption pour les deux températures par les différents modèles théoriques sont appliqués pour comprendre le processus afin de proposé l’étape prédominante du mécanisme d’adsorption nous avons appliqué le modèle de diffusion intra particule [4] les résultats de modélisation ainsi que les constants de différents modèles sont regroupés dans le tableau IV.7 suivant :

Tableau IV.7 constantes des modèles cinétiques appliquées :

| 2 ^{eme} ordre | | | | | | 1 ^{er} ordre | | | |
|------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------|--------------|----------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| Co(mg/L) | Q _{ex} (mg/g) | Q _{cal} (mg/g) | R ² | ΔQ/Q (%) | K ₂ (g/mg.mn) | Q _{cal} (mg/g) | R ² | ΔQ/Q (%) | K _i (mn ⁻¹) |
| 2 | 1,0, 1 | 1,22 | 0,994 | 17,07 | 0,0714 | 1,002 | 0,977 | 0,79 | 1,22 |
| 5 | 381 | 3,95 | 0,999 | 3,5 | 0,1425 | 2,333 | 0,974 | 38,76 | 3,95 |
| 10 | 4,94 | 5,15 | 0,999 | 4,3 | 0,0856 | 3,029 | 0,954 | 38,40 | 5,15 |
| 14 | 6,93 | 7,15 | 0,996 | 6,8 | 0,3191 | 6,292 | 0,953 | 9,235 | 7,15 |
| Elovich | | | | diffusion | | | | | |
| Co (mg/L) | R ² | β | α | Co (mg/L) | K _{in} (mg/g.mn ^{1/2}) | R ² | C (mn ^{1/2}) | D (Cm ² /s) | |
| 2 | 0,983 | 4,274 | 0,298 | 2 | 0,0825 | 0,86 | 0,4066 | | |
| 5 | 0,931 | 1,808 | 14,03 | 5 | 0,0231 | 0,90 | 3,6400 | | |
| 10 | 0,981 | 1,488 | 22,99 | 10 | 0,0918 | 0,86 | 4,2500 | 0,5210 ⁻⁷ | |
| 14 | 0,979 | 0,88 | 9,814 | 14 | 0,2717 | 0,77 | 4,9600 | | |

L'examen des droites de linéarisations des différents modèles révèle que les résultats expérimentaux sont parfaitement décrit par le modèle cinétique d'ordre deux car :

Les quantités d'adsorption expérimentaux et calculés sont très proches , cette corrélation peut s'expliquer par les valeurs des coefficients de corrélation ($R^2=0.999$)très proche de l'unité 1qui indique une bonne linéarité des droites de régressions.

Le calcul d'incertitudes relative montre que l'erreur est inférieure à 10%, ceci confirme la corrélation entre les résultats théoriques et expérimentaux .L'application du modèle de diffusion intra particules suggère que la diffusion intra particules n'est pas une étape limitant du processus d'adsorption ,d'autre mécanisme sont impliqués.

IV.4 Etude thermodynamique :

Afin de compléter l'étude paramétrique et cinétique de l'élimination du Chrome par adsorption sur les coques d'arachides, nous avons étudié l'effet de la t sur le rendement d'élimination

IV.4.1 Effet de la température

L'étude de l'influence de la température sur la capacité d'adsorption est représentée sur la figure IV.21 suivante :

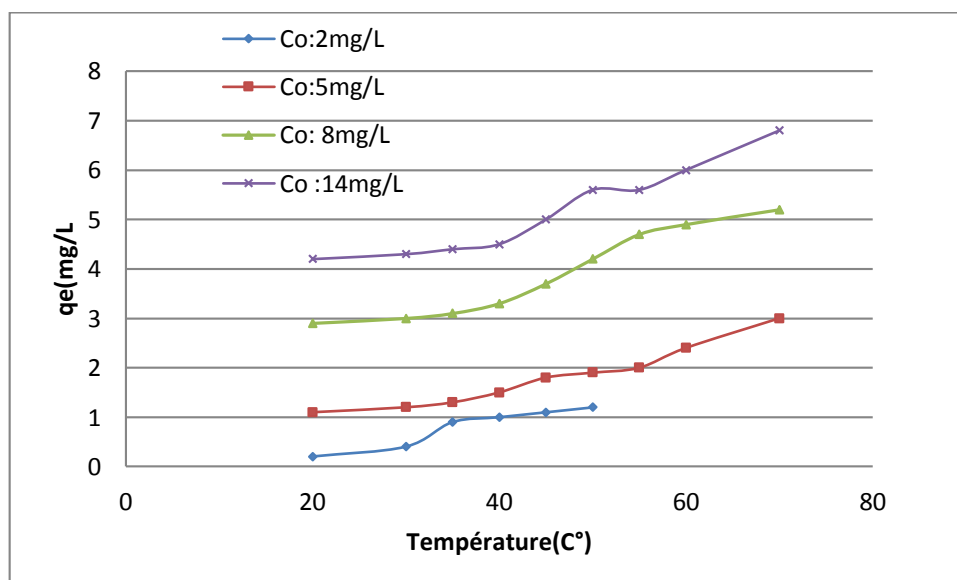


Figure IV.21: effet de la température sur la capacité d'adsorption.

Les courbes montrent que la capacité d'adsorption est favorisée par l'augmentation de la température et la concentration initiale.

IV.4.2 Détermination des grandeurs thermodynamiques

Pour déterminer les grandeurs thermodynamiques l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre nous avons appliqué la loi de GIIBS HELMOTZ, en entes constantes d'équilibres K_c à différentes températures, par extrapolation des droites de régression $q_e/c_e=f(q_e)$ pour la gamme de concentration étudiée. la figure suivante montre la variation des constantes d'équilibre en fonction de la température.

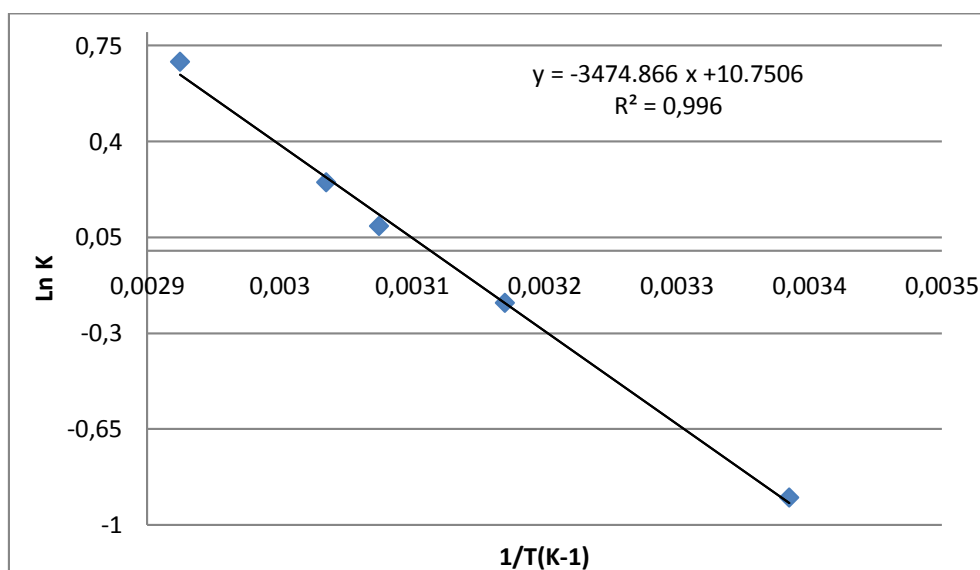


Figure IV.22 : Détermination des paramètres thermodynamiques

La concentration de l'adsorbant 1g/L, temps de contact 20 min, vitesse d'agitation 300 trs /min, pH=9 et une température variable.

L'identification de la loi de Gibbs $\ln K = f(1/T)$ et la droite de régression. Si on donne le coefficient de corrélation ($R^2=0.999$) déduit $y = -3474.866 + 10.7506$ nous permet de déduire l'enthalpie et l'entropie à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine. les résultats obtenues sont consignés dans le tableau III.4 suivant :

| T(K) | 1/T(K-1) | K | Ln K | $\Delta G(\text{Kj/mol})$ | $\Delta H(\text{Kjol/mol})$ | $\Delta S(\text{jol/mol.K})$ |
|------|-------------------------|----------|-------|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 293 | $3,41296 \cdot 10^{-3}$ | 0,336216 | -1,09 | +2,70025 | | |
| 317 | $3,15455 \cdot 10^{-3}$ | 0,794534 | -0,23 | +0,55615 | | |
| 327 | $3,0581 \cdot 10^{-3}$ | 1,082242 | 0,077 | -0,33722 | <u>28,87613</u> | <u>89,33749</u> |
| 331 | $3,0210 \cdot 10^{-3}$ | 1,309964 | 0,27 | -0,69394 | | |
| 343 | $2,9154 \cdot 10^{-3}$ | 1,915541 | 0,65 | -1,76666 | | |

L'examen des résultats obtenus montre que l'enthalpie est positive ceci confirme que le processus est endothermique, la valeur de l'entropie est élevée ceci peut être attribué à l'occupation désordonnée du polluant des sites de fixation de l'adsorbant

Les valeurs de l'enthalpie libre calculées montre que le processus est non spontané pour les faibles températures ($< 20^{\circ}\text{C}$), par contre ce processus est spontané pour les températures élevées ($>20^{\circ}\text{C}$).

IV.5 Etude comparatives de la capacité d'adsorption :

Afin de valorisé notre travail une étude comparative de la capacité d'adsorption maximale a été effectuée par apport aux différents adsorbant rencontrés dans la bibliographie .le tableau IV.8 résumes les résultats obtenus.

| Métal | adsorbants | Q (mg/g) | ref | |
|--------------|---------------------------------------------|------------|----------|------|
| Chrome VI | Bamboo Dust Carbon | 143.20 | [5] | |
| | Ground Palm Kernel coast | 277.77 | [6] | |
| | Bentonite | 40.50 | [7] | |
| | Bentonite | 39.11 | [7] | |
| | Bentonite | 30.60 | [7] | |
| | Kaolin | 30.60 | [7] | |
| | Kaolin | 29.229.450 | [7] | |
| | Kaolin | 103.62 | [8] | |
| | Carbon Nano tube | T=290K | 109.31 | [8] |
| | | T=300K | 119.70 | [8] |
| | | T=310K | | [9] |
| | A.C prepared from strychnos potatorium seed | | 100.00 | [10] |
| | Actived carbon (coconut shell fibbers) | | 19.59 | [11] |
| | Activated carbon (olive stones) | | 303.0 | [12] |
| | Coton wast | | 240.0 | [13] |
| | Date pits | | 80.30 | [14] |
| | Zeolite | | 53.10 | [15] |
| | Charbon active | | 194.73 | [16] |
| | Modified Sawdust | T=293K | 115.84 | [16] |
| | | T=303K | 119.02 | [16] |
| | | T=313K | 160.28 | [17] |
| | Flay ash | | 53.84 | [18] |
| | Perlite | | 5.6-9.09 | [19] |
| Perlite | | 162.3 | [20] | |
| Perlite (EP) | | 17.4-31.7 | [21] | |
| pyrophyllite | | 70.42 | | |

Tableau IV.8 : étude comparative de la capacité d'adsorption du Chrome VI par les différents adsorbant

L'examen de tableau comparatif de la capacité d'adsorption maximale montre que le résultat obtenu est satisfaisante, néanmoins un affinement de protocole d'élaboration de l'adsorbant dans un four programmable et sous un atmosphère d'argon est nécessaire pour une rétention de métaux.

Références bibliographique

- [1] M.Abbes,S Kadour,M.Trari,Equilibirium and kinetic studieesof cobalt adsorption of apricot stone activated carbon .Journal of industial and engineering Chemistry20.Issue 3 (2014)745-751
- [2] I Nduwayezu,adsorption et Désorption du plamb dans un sablonneux ;maitrise en science de l'environnement ;(2010)université du Québec.
- [3] R.H Perry'sChimical Enggineers Handbook,6th edt,Mc Graw-Hill,USA,(1997).
- [4] W.J Weber and J.C Morris.Kineticsof adsorptionon carbon from solution.Journal of Sanitary Engineering .Division ASCE89,31 (1963)
- [5] N.Kannan,M.M.Sandarum,Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbon – acomparative study,dyes pigments 51(2001)303-312
- [6] Alfa-Sika, M.S.L., Liu, F., et Chen, H., 2010. Optimization of key parameters for chromium (VI) removal from aqueous solutions using activated charcoal. Journal of Soil Science and Environmental Management, 1:55-62.
- [7] Adegoke H.I., Adekola F. A., Fatoki O.S., Ximba B.J., 2014. Adsorption of Cr (VI) on synthetic hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles of different morphologies. Korean Journal of Chemical Engineering, 31: 142-154.
- [8] Babel S., Kurniawan T.A., 2004. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. Chemosphere, 54: 951–967.
- [9] Frédéric Navez, Caractérisation de la biomasse, Energies renouvelables et Cogénération pour le développement durable en Afrique, Université catholique de Louvain, Unité de thermodynamique, Groupe Energie Biomasse, 2002
- [10] J.C.Morell, Brevet GB445342, Structural activated carbon and process for the production there of, 1936
- [11] Eary L.E. et Rai D., 1988. Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. Environmental Science & Technology, 22:972-7.

- [12] N. Spahisa, A. Addounb, H. Mahmoudia, N. Ghaffourc, Purification of water by activated carbon prepared from olive stones, a Faculty of Sciences and Engineering Sciences, Hassiba Ben Bouali University, Chlef, Algeria,13 February 2007
- [13] R. Azargohar, A.K. Dalai, Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies, Catalysis and Chemical Reaction Engineering Laboratories, Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon14 July 2007
- [14] **Ebdon L., 2001.** Trace Element Speciation for Environment, Food and Health. Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [15] Projet AGRICE, Convention ADEME n° 9901034, Valorisation de coproduits agricoles et agro-industriels pour la production de charbons actifs végétaux pour des applications dans le traitement de l'eau et de l'industrie agro-alimentaire, 04 mai 2000
- [16] Faisal M. et Hasnain S., 2006. Harazdous impact of chromium on environment and its appropriate remediations. Journal of pharmacology and toxicology.
- [17] **Gottipati et Mishra, 2012.** Preparation and characterization of microporous activated carbon from biomass and its application in the removal of chromium(VI) from aqueous phase. Thèse de Doctorat. Department of Chemical Engineering National Institute of Technology, Rourkela Odisha, India.
- [18] **Gode F., Pehlivan E., 2005.** Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatitanion exchange resins. Journal of Hazardous Materials.
- [19] Hamadi, N. K., Chen, X. D., Farid, M. M., & Lu, M. G. Q., 2001. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust.
- [20] G.M. Walker, L.R Weatherley. Fixed bed adsorption of acid dyes onto activated carbon. Environ. Pollut. 99(1998).
- [21] Y. Al Degs, M.A. MKharashed, S.J Allen, M.N Ahmed. Effect of carbon Surface Chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. Water Res 34(2000)

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le choix du sujet traité dans ce mémoire de master réalisé au laboratoire de chimie du département de chimie n'est pas fortuit puisqu'il a été dicté par l'urgence des questions soulevées par la problématique de la protection de l'environnement.

En effet, notre environnement est de plus en plus menacé par les énormes quantités de déchets solides et d'effluents contaminés par les polluants organiques et/ou minéraux non biodégradables rejetés chaque jour. La valorisation d'une partie de ces déchets pourrait contribuer à réduire les effets de la pollution d'une part, et d'autre part, à préserver les ressources naturelles pour les générations futures. Nous rappelons que l'objectif de ce mémoire consiste à valoriser les coques d'arachides (déchet solide) en adsorbant pouvant être une alternative aux charbons actifs commerciaux dans les traitements des eaux chargées en métaux lourds.

La transformation des coques d'arachides en charbon activé a permis de montrer qu'un choix judicieux du taux d'activation permet d'obtenir un charbon actif ayant une bonne affinité vis-à-vis les métaux lourds. Les capacités d'adsorption des différents charbons préparés sont largement supérieures à celle du charbon actif commercial. Ce dernier a été utilisé en guise de référence pour l'ensemble des résultats obtenus avec les charbons préparés.

Le choix de ce charbon actif est motivé par sa grande disponibilité et son utilisation à l'échelle industrielle pour ses bonnes propriétés physico-chimiques dans le cas du traitement des eaux. La quantité maximale de Cr^{+6} adsorbée par le charbon actif préparé correspond à un rendement d'adsorption de 90 %. Compte tenu de la grande capacité d'adsorption du charbon préparé, celui-ci peut être utilisé sans une autre modification chimique.

Nos expériences ont donc été réalisées en maintenant les paramètres suivants constants

- La durée de contact adsorbant-adsorbant à 20 minutes;
- Le volume de la solution traité à 10 mL .
- La vitesse d'agitation du mélange réactionnel à 350 tr/min.

Les résultats obtenus ont montré que la quantité des ions Cr^{+6} adsorbée augmente avec l'augmentation du temps de contact adsorbant-adsorbant et cela quelle que soit la concentration initiale en Cr^{+6} . Concernant l'influence de la concentration initiale en Cr^{+6} (C_0) sur la quantité adsorbée, nous avons constaté que cette dernière augmente avec l'augmentation de C_0 (**0,01g/L**). Cette augmentation de la quantité adsorbée lorsque C_0 augmente, peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en Cr^{+6} entre la solution et la surface de l'adsorbant. Le pH de la solution est un facteur très important car d'une part, il affecte la charge de la surface de l'adsorbant et d'autre part, le degré d'ionisation des espèces polluantes. pH 10 est celui qui donne le meilleur rendement pour les systèmes étudiés.. Pour la cinétique d'adsorption, les modèles de pseudo-premier ordre et le modèle second-ordre ainsi que le modèle intra particulaire ont été testé. Le modèle second-ordre est celui qui décrit

le mieux le phénomène d'adsorption. Les mesures des concentrations à l'équilibre pour différentes concentration initiales en Cr^{+6} ont permis de tracer les isothermes d'adsorption.

Concernant le charbon actif préparé, l'isotherme d'adsorption de celui-ci est de type S3 selon la classification de Giles et al. L'application des modèles de Langmuir et Freundlich a révélé que le modèle de Langmuir est celui qui décrit de manière très satisfaisante l'adsorption des ions Cr^{+6} par le charbon actif commercial et par les composites de charbons préparés pour des faibles concentrations initiales en Cr^{+6} , Cependant, pour des concentrations intermédiaires c'est le modèle de Freundlich qui décrit le mieux le processus d'adsorption.

Les résultats obtenus ont montré que la quantité des ions Cr^{+6} adsorbée augmente avec l'augmentation du temps de contact. Concernant l'influence de la concentration initiale, nous avons constaté que cette dernière augmente avec l'augmentation de C_0 . Cette augmentation de la quantité adsorbée lorsque C_0 augmente, peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en Cr^{+6} entre la solution et la surface de l'adsorbant. pH 10 donne le meilleur rendement pour les systèmes étudiés. Le modèle second-ordre est celui qui décrit le mieux le phénomène d'adsorption. Concernant le charbon actif préparé, l'isotherme d'adsorption de celui-ci est de type S3 selon la classification de Giles et al. Et pour des concentrations intermédiaires c'est le modèle de Freundlich qui décrit le mieux le processus d'adsorption.

Annexe

I. Courbe d'étalonnage de Chrome:

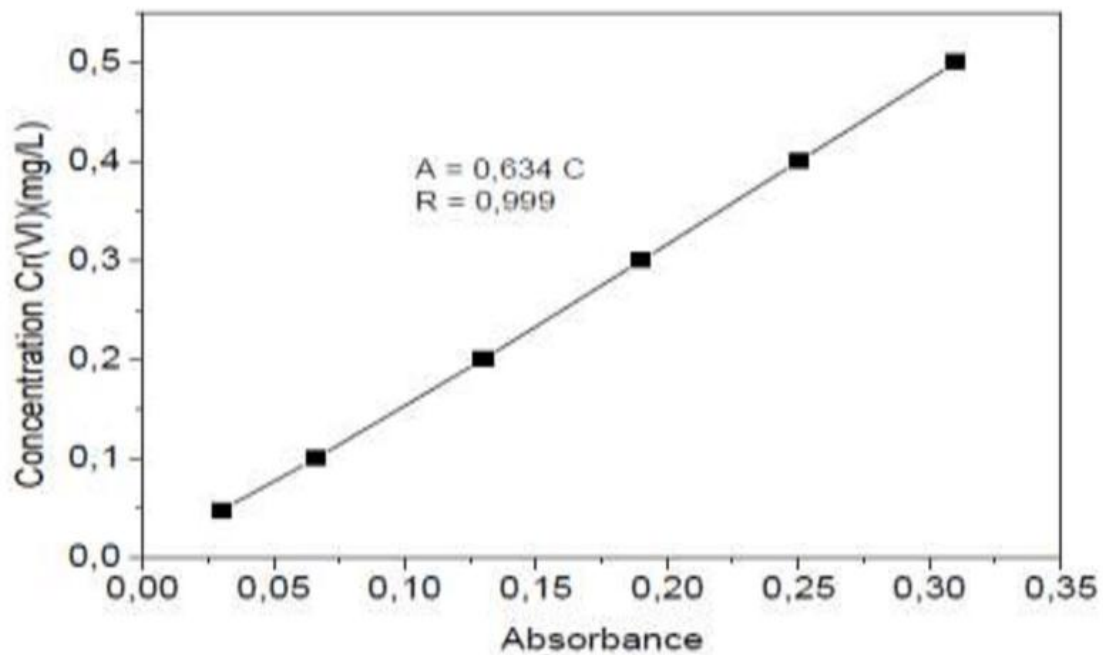


Figure 1: courbe d'étalonnage du Chrome

II. Spectre UV du $K_2Cr_2O_7$

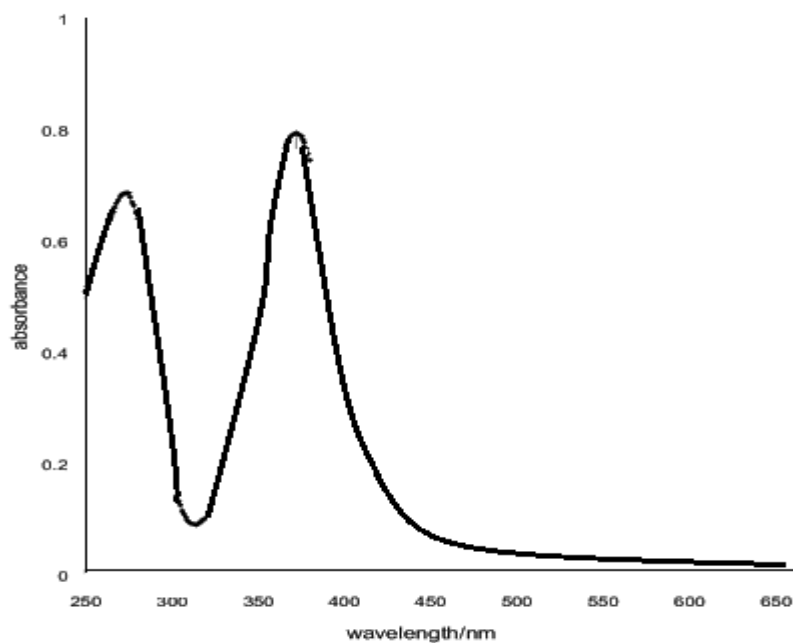


Figure 2: Spectre UV du $K_2Cr_2O_7$

MATÉRIELS ET RÉACTIFS

1/RÉACTIFS:

- ❖ Charbon actif à base de coque d'arachide traité par l'acide CAC
- ❖ Dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$
- ❖ L'acide nitrique
- ❖ L'acide chloridrique HCl

- ❖ Hydroxyde de sodium NaOH concentré
- ❖ Eau distillée

2/MATÉRIELS :

- ❖ Balance
- ❖ Agitateur
- ❖ Hôte
- ❖ Etuve
- ❖ Dessiccateur
- ❖ pH mètre
- ❖ Four à moufle
- ❖ Creusé
- ❖ Fioles jaugées
- ❖ Béchers de 50 ml
- ❖ Verre de montre
- ❖ Spectre photomètre infra rouge
- ❖ Spectromètre d'adsorption
- ❖ Barreau magnétique
- ❖ Thermomètre
- ❖ Chronomètre

LISTE DES ABRÉVIATIONS

A : constante déterminé empiriquement.

α (mg/g/min) : Taux d'adsorption initial

β (g/mg) : Constante reliée à la surface et à l'énergie d'activation de la chimisorption.

K_L (L/mg) : Constante de Langmuir

K : Constante de l'élément à dosé

K_1 (min⁻¹) : Constate de la vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre.

K_{int} (mg.g.min^{-1/2}) : Constante de diffusion intra particules.

K_f (L/g) et n : Constante de Freundlich.

C(mg/L) : Concentration dans la solution de l'élément considéré.

C_e (mg/L) : Concentration de l'adsorbant à l'équilibre.

C_s (mg/L) : Concentration à la saturation

ΔH° (j/mol) : Enthalpie standard

ΔG° (j/mol) : Enthalpie libre standard

ΔS° (j/mol/K) : Entropie standard

K_c : Constante d'équilibre

R_L : Paramètre d'équilibre

I_0 : Intensité de la radiation incidente

I : Intensité de la radiation après la traversée de la flamme

L : Longueur de chemin optique

P_0 (g) : Poids de la capsule vide

P_1 (g) : Poids de la capsule contenant la masse initiale m_0 (avant séchage)

P_2 (g) : Poids de la capsule contenant la masse m_s (après séchage)

m_0 (g) : Masse initiale humide (prise d'essai)

m_s (g) : Masse sèche

T(%) : Teneur en eaux

H(%) : Taux d'humidité

M.O : Matière organique

pH_{zpc} : pH isoélectrique

PAF (%) : Perte au feu

pH : Pouvoir en hydrogène

q_{max} (mg/g) : Capacité d'adsorption maximale

qt(mg/g) : Quantité adsorbé de l'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t

q_e(mg/g) : Quantité adsorbé de l'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre

q_{ex}(mg/g) : Quantité d'adsorption maximale à l'équilibre

Rt(%) : Rendement d'élimination à l'instant t

Re(%) : Rendement d'élimination à l'équilibre

Co(mg/L) : concentration initiale

Ct(mg/L) : concentration résiduelle à l'instant t

ρ_{ap} (g/cm³) : masse volumique apparente

ρ_{réelle} (g/cm³) : masse volumique réelle

Ip : Indice de pour porosité

N(6.023 10²³ molécules /mol) : Nombre d'Avogadro

t(min) : Temps

V(ml) : Volume de l'échantillon

V₁(ml) : Volume aéré occupé par la poudre de CAT

V₂(ml) : Volume tassé occupé par la poudre CAT

CAC : Charbon actif commercialisé

CAT : Charbon actif traité

K_E (L/mg) : Constante d'équilibre d'Elovich

B_T et A_T : Constante d'isotherme de Temkin

R(8.314 j/K mol) : Constante des gaz parfaits

T(K) : Température absolue

t_{1/2} (s) : Temps de demi-réaction

r_o(cm) : Diamètre de grain de l'adsorbant

D(cm²/s) : Coefficient de diffusion

λ(nm) : Longueur d'onde d'adsorption

R²(%) : Coefficient de corrélation

Abs : Absorbance

DRX : Diffraction des rayons X

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

الملخص:

ان تزايد الطلب على الممتزات المستخدمة في عمليات حماية البيئة والتي أصبحت أسعارها مكلفة بشكل متزايد، دفع بنا إلى إجراء مزيد من البحوث في إنتاج مواد ماصة جديدة من النفايات النباتية بأقل تكلفة.

نظرا لاحتلال الجزائر مراتب متقدمة في إنتاج الفول السوداني في العالم، اخترنا لإنتاج الممتزات من قشور الفول السوداني.

يتم تحضير المستحضر وفقا للمعالجة الحرارية عند درجة حرارة 400 ° ممتبوعة بمعالجة كيميائية بحمض قوي (مثل حمض النيتريك) . دراسة خصائص الكروم يسمح لنا بتتبع الكميات الممتصة. بتطبيق نماذج نظرية Langmuir، Freundlich، Elovich و Temki. تظهر أن نموذج Langmuir يقدم أفضل النتائج التجريبية. الكميات القصوى للامتصاص التي تم الحصول عليها هي

$$Q_{max} = 45.45 \text{ mg/g} \text{ عند } T = 25 \text{ °C} \text{ و } 83.33 \text{ mg/g} \text{ عند } T = 70 \text{ °C}$$

النموذج الحركي لحرارية امتزاز من النموذج الحركي 1، والنظام Elovich 2. تكشف عن أن النتائج متطابقة تماما مع النموذج الحركي 2.

لتأكيد آلية امتزاز الكروم، قمنا بتطبيق نموذج الانتشار بين الجزيئات.

يبين تحديد الكميات الديناميكية الحرارية أن تفاعلات الامتصاص هي ماصة للحرارة ($\Delta H > 0$) وأن العمليات التلقائية تكون عند درجات حرارة عالية (< 20 درجة مئوية). من أجل تطوير الممتز، يتم إجراء دراسة مقارنة لقدرة الملامسة للملوث بواسطة مختلف الممتزات، وقد أظهر ذلك النتائج التي تم الحصول عليها.

Résumé:

La demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coute de plus en plus cher ce qui suscite une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux adsorbants moins couteux à partir des déchets végétaux. Vue la place de l'Algérie dans la production mondiale en arachide, nous avons opté pour l'élaboration d'un adsorbant à partir des coques d'arachide.

La préparation de l'adsorbant est effectuée selon un traitement thermique à une température de 400°C suivi d'un traitement chimique par un acide fort (exp l'acide nitrique). l'étude paramétrique du Chrome est étudiée et l'optimisation des paramètres d'adsorption ont permis de tracer l'isotherme d'adsorption spécifique de Chrome. : L'application des modèles théoriques : Langmuir, freundlich, Elovich, Temkin montrent que le modèle de Langmuir d'écrit mieux les résultats expérimentaux. Les capacités d'adsorption maximales obtenus sont : $Q_{max} = 45.45 \text{ mg/g}$ à $T = 25 \text{ °C}$ et 83.33 mg/g à $T = 70 \text{ °C}$

La modélisation des cinétiques d'adsorption de Chrome par le modèle cinétique d'ordre 1, ordre 2, Elovich, Langmuir et Freundlich modifié révèlent que les résultats expérimentaux sont parfaitement d'écrits par le modèle cinétique d'ordre 2. Afin de confirmer le mécanisme d'adsorption de Chrome, nous avons appliqué le modèle de diffusion intra particules.

La détermination des grandeurs thermodynamiques montre que les réactions d'adsorption sont endothermique ($\Delta H > 0$) et les processus sont spontanés pour les températures élevées ($> 20 \text{ °C}$). A fin de valoriser notre adsorbant une étude comparative de la capacité d'adsorption de polluant par les différentes adsorbants est effectuée, ceci a montré que les résultats obtenus sont satisfaisants.

Summary:

The increasing demand for adsorbents used in environmental protection processes has meant that their price is becoming increasingly expensive, which is leading to further research into the production of new, less expensive adsorbent materials from plant waste. from Algeria in the world peanut production, we opted for the production of an adsorbent from peanut shells.

The preparation of the adsorbent is carried out according to a heat treatment at a temperature of 400 ° C. followed by a chemical treatment with a strong acid (eg nitric acid). The parametric study of the chromium is studied and the optimization of the adsorption parameters allowed to trace the specific adsorption isotherm of chromium. : The application of theoretical models: Langmuir, freundlich, Elovich, Temkin show that Langmuir's model of writing better the experimental results. The maximum adsorption capacities obtained are: $Q_{max} = 45.45 \text{ mg/g}$ at $T = 25 \text{ °C}$. and 83.33 mg/g at $T = 70 \text{ °C}$.

The modeling of the kinetics of adsorption of chromium by the kinetic model of order 1, order 2, Elovich, Langmuir and modified Freundlich reveal that the experimental results are perfectly written by the kinetic model of order 2. In order to confirm the Chromium adsorption mechanism, we applied the model of diffusion intra particles.

The determination of the thermodynamic quantities shows that the adsorption reactions are endothermic ($\Delta H > 0$) and the spontaneous processes are at high temperatures ($> 20 \text{ °C}$). In order to develop our adsorbent a comparative study of the adsorption capacity of the pollutant by the various adsorbents is carried out, this has shown that the results obtained are satisfactory.