

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DU GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme Master en Génie chimique

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Thème

**Elimination du chrome et du plomb par adsorption sur un
charbon actif préparé à partir des coquilles d'amandes
concassées.**

Réalisé par :

M^{elle} SAIDANI Nada

M^{elle} KHELIF Nora

Promotrice :

M^{me} ASSELAH Amel- MCA

Promotion: 2019/2020

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier avant tous <الله> le tout puissant qui nous a donné la santé, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

Un remerciement exceptionnel à notre promotrice **M^{me} ASSELAH AMEL** d'avoir accepté de nous encadrer, de nous avoir suivi et orienté. Nous la remercions pour ses remarques pertinentes, sa disponibilité et son encouragement tout au long de notre projet malgré la période difficile par laquelle nous passons.

Nous adressons tous nos remerciements aux membres du jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer de ce travail.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du CRD d'avoir accepté de nous encadrer.

Nos remerciements particuliers s'adressent à tous nos enseignants et au chef de département du génie des procédés de la Faculté de Technologie de l'Université M'Hamed Bougara de Boumerdès.

Nous remercions toutes les personnes que nous n'avons pas pu citer ici et qui ont participé, de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Nous dédions cet humble travail :

A nos très chers et respectueux parents pour qui vraiment aucune dédicace ne saurait exprimer notre attachement, notre amour et notre affection. Nous vous offrons ce modeste travail en témoignage de tous les sacrifices et l'immense tendresse dont vous ne cessez de faire preuve.

A nos familles en témoignage de nos profonds respects et gratitude.

A nos amis et camarades du groupe génie chimique Famille : nous vous témoignons notre sincère amitié, veuillez trouver dans ce travail nos profonds hommages. Enfin à tous nos proches qu'on n'a pas cités mais qui sont dans nos cœurs.

NADA

NORA

Table de matières

Introduction généraleErreur ! Signet non défini.

Chapitre I : Eaux Usées et Les Métaux Lourds

I.1.Les eaux usées	4
I.1.1.Définition.....	4
1.1.2. Classification des eaux usées	4
I.1.2.1. Les eaux usées domestiques	4
I.1.2.2.Les eaux usées industrielles.....	4
I.1.2.3.Les eaux pluviales	5
I.1.2.4.Les polluants d'origine agricole	5
I.1.3.Caractéristique des eaux usées	5
I.1.4.Paramètres physiques des eaux usées	5
I.1.4.1. La couleur	5
I.1.4.2. Les matières en suspension.....	5
I.1.4.3.La température	5
I.1.4.4.La turbidité	5
I.1.5.Caractéristiques chimiques des eaux usées	6
I.1.5.1.Demande chimique en oxygène (DCO).....	6
I.1.5.2.L'azote	6
I.1.5.3. Le phosphore	6
I.1.5.4.Les micropolluants	6
I.1.6.Paramètres biologiques des eaux usées	6
I.1.6.1.La demande biochimique en oxygène (DBO)	6
I.1.6.2.Les huiles et graisses	6
I.1.6.3.Vie microbienne dans les eaux usées	6
I.2.Les métaux lourds	7
I.2.1.Définition.....	7

Table de matières

I.2.2. Classification des métaux lourds	8
I.2.3. Caractéristiques des métaux	8
I.2.3.1. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds.....	8
I.2.4. Importances physiologiques des métaux	8
I.2.5. La pollution par les métaux lourds	9
I.2.6. Les rejets des métaux lourds dans l'eau	9
I.2.7. Origine des métaux lourds	10
I.2.8. Impact des métaux lourds sur la santé et sur l'environnement	12
I.2.8.1. Impact sur l'environnement.....	12
I.2.8.2. Impact sur la santé.....	12
I.2.9. Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds	13
I.2.9.1. Adsorption.....	13
I.2.9.2. Echange d'ions.....	13
I.2.9.3. Electrolyse.....	13
I.2.9.4. Neutralisation.....	14
I.2.9.5. Osmose inverse.....	14
I.2.9.6. Electrolyse.....	14
I.2.9.7. La précipitation chimique.....	15
I.2.9.8. L'extraction par solvant.....	15

Chapitre II : L'Adsorption

II.1. Définition de l'adsorption	18
II.2. Adsorbant	18
II.3. Adsorbat	18
II.4. Les types d'adsorption	19
II.4.1. L'adsorption physique ou physisorption.....	19
II.4.2. L'adsorption chimique ou chimisorption.....	19
II.5. Les types d'adsorbants	20

Table de matières

II.6.Quelques exemples d'adsorbants	20
II.6.1.Le charbon actif.....	20
II.6.2.Le gel de silice.....	21
II.6.3.Les alumines activées.....	21
II.6.4.Les argiles activées.....	21
II.6.5.Les zéolites.....	22
II.6.6.Les adsorbants à base de polymères.....	22
II.7.Caractérisation des adsorbants	24
II.7.1.Propriétés physiques.....	24
II.7.2.Propriétés chimiques	24
II.8.Application de l'adsorption	24
II.8.1.Revue des principales applications de l'adsorption liées à la préservation de l'environnement	25
II.8.1.1.Production du dioxygène à partir de l'air, par procédé à variation de pression (PSA).....	25
II.8.1.2.Production de dihydrogène pur par procédé à variation de pression (PSA) ...	26
II.8.1.3.Purification de gaz par procédé à variation de température	26
II.8.1.4.Purification des liquides par adsorption	27
II.8.1.5.Récupération du gaz carbonique des fumées industrielles.....	27
II.9.Mécanismes d'adsorption	27
II.10.Les paramètres influençant d'adsorption	29
II.10.1.La surface spécifique du matériau.....	29
II.10.2.La nature de la liaison adsorbat-adsorbant.....	30
II.10.3.Le temps de contact.....	30
II.10.4.La charge de l'adsorbant	30
II.10.5.La température.....	30
II.10.6.La porosité.....	31
II.10.7.Le pH.....	32

Table de matières

II.10.8.La nature de l'adsorbat	32
II.10.9.La polarité	32
II.11.Isothermes d'adsorption.....	32
II.12.Classification des isothermes d'adsorption.....	33
II.13.Modélisation des isothermes	34
II.13.1.Isotherme de Langmuir	34
II.13.2.Isotherme de Freundlich.....	35
II.13.3.Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller	35
II.13.4.Isotherme de Temkin.....	37
II.14.Cinétique d'adsorption	37
II.14.1.Le modèle du pseudo de premier ordre	38
II.14.2.Le modèle du pseudo deuxième ordre de Blanchard	38
II.14.3.Le modèle de Weber et Morris (diffusion intra particulaire)	38
II.14.4.Modèle de Boyd	39
II.14.5.Modèle d'Elovich.....	40
II.15.Les paramètres thermodynamiques.....	40

Chapitre III : Méthodes de Caractérisation des Adsorbants et Adsorbats

III.1.Méthodes de caractérisation des adsorbants	43
III.1.1.Granulométrie à laser	43
III.1.2.Analyse infrarouge à transformée de Fourier	45
III.1.3.La microscopie électronique à balayage.....	47
III.1.4.La spectrométrie de fluorescence X (SFX)	50
III.1.4.1.La diffractométrie des rayons X	52
III.1.5.Analyse BET de surface	53
III.1.6.Porosimétrie à mercure	56
III.2.Les méthodes de caractérisation des adsorbats « métaux lourds »	57
III.2.1.L'absorption atomique	57

Table de matières

III.2.1.1. Les métaux alcalins.....	57
III.2.1.2.Les alcalino-terreux	57
III.2.1.3.Les métaux de transition	57
III.2.2.Générateur d'atomes.....	58
III.2.3.Procédé de flamme	59
III.2.4.Procédé du four graphite.....	59
III.2.5.Méthode de traitement des échantillons pour l'analyse	60

Chapitre IV : Synthèse des Travaux Antérieurs et Méthodologie

IV.1.Première synthèse des travaux antérieurs	62
IV.1.1.Résumé de ces travaux.....	62
IV.1.2. Résultats obtenus	62
IV.1.3. Conclusion de la première synthèse	63
IV.2.Deuxième synthèse des travaux antérieurs	63
IV.2.1. Résumé de ces travaux.....	63
IV.2.2.Résultats obtenus	64
IV.2.3.Conclusion de la deuxième synthèse	64
IV.3.Méthodologie.....	65
IV.3.1.Adsorbant choisi : Les coquilles d'amandes	65
IV.3.1.1.L'origine des amandes	65
IV.3.1.2.Les coquilles d'amandes.....	66
IV.3.2.Préparation de l'adsorbant (charbon actif à partir des coquilles d'amandes).....	66
IV.3.2.1.Protocole opératoire.....	66
IV.3.3.Les méthodes d'activation	67
IV.3.3.1.Activation physique	67
IV.3.3.2.Activation chimique.....	68
IV.3.4. Conditions opératoires	68

Table de matières

IV.3.5.Les paramètres à étudier	68
IV. 3.6.Classification et modélisation des isothermes	68
VI.3.7.Les paramètres thermodynamiques	69
Conclusion générale	Erreur ! Signet non défini.

Liste des figures

Chapitre I :

Figure N°I-1: Principe de fonctionnement du traitement des eaux par électrodialyse (H. Girault, 2007).

Figure N°I-2 : principe de l'extraction par un solvant.

Chapitre II :

Figure N° II-1 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain : 1-diffusion externe, 2-diffusion interne (dans les pores), 3-diffusion de surface.

Figure N°II-2 : Les types d'adsorption (adsorption physique et chimique).

Figure N°II-3 : Solides divisés et poreux.

Figure N°II-4 : Application d'adsorption-désorption.

Figure N°II-5 : Les différentes phases lors de l'adsorption.

Figure N°II-6: Configuration des différentes interfaces.

Figure N°II-7 : Les différents mécanismes de fixations.

Figure N°II-9 : Matériaux poreux.

Figure N°II-10 : Prosimétrie.

Figure N°II-11 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure (N.Barka, 2004).

Figure N°II-12 : Modèle d'une monocouche.

Chapitre III :

Figure N°III-1 : La Granulométrie par Diffraction Laser.

Figure N° III-2 : Schéma expliquant le principe de fonctionnement du granulomètre Laser.

Liste des figures

Figure N° III-3 : Distribution granulométrique de charbon actif avec chlorures de zinc.

Figure N° III-4 : Distribution granulométrique de charbon actif avec l'acide phosphorique.

Figure N° III-5 : Distribution granulométrique de charbon actif.

Figure N° III-6 : Les rayons infrarouges.

Figure N° III-7 : Le spectre IR (Y.Sellamna, 2014-2015).

Figure N° III-8 : Microscope Electronique à Balayage (MEB).

Figure N° III-9 : Micrographie de la coquille brute (H.Namoune et al, 2014).

Figure N° III-10 : Photomicrographie obtenu par microscope à balayage d'un adsorbant charbon activé avec l'acide phosphorique (Y.Sellamna, 2014-2015).

Figure N° III-11 : Photomicrographie obtenu par microscope à balayage d'un adsorbant charbon activé avec chlorure de zinc (Y.Sellamna, 2014-2015).

Figure N° III-12 : Spectromètre de fluorescence X.

Figure N° III-13: Spectre typique de fluorescence X par dispersion d'énergie de crocidolite.

Figure N° III-14 : Diffraction des rayons X.

Figure N° III-15 : Spectre de diffraction d'un verre fluoré ZBLAN et Spectre de diffraction d'un composé cristallisé (P. C. Jacoboni, 2011).

Figure N° III-16 : Analyse BET de surface.

Figure N° III-17 : Machine de BET.

Figure N° III-18 : Méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller).

Figure N° III-19 : Détermination de la surface spécifique, droite BET pour poudre de TiO₂.

Liste des figures

Figure N°III-20 : La surface spécifique des trois poudres Alumine (Al_2O_3), oxyde de Titane(TiO_2) et MCMB.

Figure N°III-21 : Porosimétrie à mercure.

Figure N°III-22: L'appareil de l'absorption atomique.

Figure N° III-23: La courbe d'étalonnage.

Chapitre IV :

Figure N°IV-1 : Les amandes.

Figure N° IV-2 : Les coquilles d'amandes.

Figure N°IV-3 : Procédure préliminaire de fabrication du charbon actif à partir des coquilles d'amandes.

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau N°I-1: Classification périodique des éléments (**E. Fourest, 1993**).

Tableau N°I-2: Normes de rejet d'effluent en Algérie (**K. Bellir, 2013**).

Tableau N°I.3 : Origines des métaux lourds.

Chapitre II :

Tableau N°II-1 : Les différences entre l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

Tableau N°II-2 : L'utilisation d'un adsorbant par rapport les différents polluants.

Chapitre III :

Tableau N° III-1 : Résultats de coefficient d'uniformité (**Y.Sellamna, 2014-2015**).

Tableau N°III-2 : La surface totale, surface BET et diamètre BET des trois poudres Alumine (Al_2O_3), oxyde de Titane(TiO_2) et MCMB.

Tableau N°III-3 : Tableau de comparaison avec le diamètre BET.

Introduction générale

La pollution devient de plus en plus visible et elle devient une des principales préoccupations de nos dirigeants et de l'ensemble des populations. Elle engendre la destruction de l'environnement par des produits qui se diffusent dans plusieurs milieux composant notre univers. Ainsi on la retrouve aussi bien dans l'eau et dans l'air, que dans le sol. Le plus souvent, elle est due à une activité humaine.

Parmi les différents types de pollutions (organique et/ ou minérale), le problème posé par la pollution due aux métaux lourds est tout à fait singulier. Il est lié à la spécificité de la contamination, souvent multiéléments et aux caractéristiques chimiques du système (sol/pollution). La présence des métaux lourds dans le milieu est particulièrement problématique en raison de leur non-biodégradabilité par rapport à une partie de la pollution organique et de leur toxicité. Si certains métaux lourds sont essentiels à la vie (par exemple le zinc et le cuivre) à faible concentration, ils sont toxiques à fortes teneurs alors que d'autres sont toxiques même à très faibles doses (plomb, cadmium). Les métaux lourds peuvent être impliqués dans de nombreuses pathologies (atteintes du système nerveux central, du foie, des reins, mais aussi du cancer et des malformations embryonnaires). Ainsi, pour reprendre les termes d'un récent rapport de l'Office Parlementaire des Choix Scientifiques et Technologiques Français, il est dit : « si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire ». Il est donc aujourd'hui indispensable non seulement de mieux connaître les effets de ces polluants sur les organismes vivants, mais aussi de mettre en œuvre des solutions durables, visant à limiter leurs risques.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine végétaux avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds. La méthode d'élimination des polluants par adsorption présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre mais l'inconvénient d'être chère à cause des adsorbants utilisés. C'est pour cette raison qu'un grand nombre de travaux récents sont consacrés à la recherche d'adsorbants naturels, peu onéreux et efficaces en ce qui concerne l'élimination de polluants minéraux.

Des quantités importantes des coquilles d'amandes sont générées chaque année et constituent 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. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre thématique qui porte sur l'élimination de certains métaux lourds par adsorption sur un support obtenu à partir des sous-produits naturels à savoir des coquilles d'amandes. Le principe de notre choix repose surtout sur des considérations purement économiques, car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels, n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant ; soit à l'état brut ou après certaines opérations ne nécessitant pas de grands investissements en apport d'énergie ou de matière, afin d'une amélioration notable de leur efficacité car le degré d'investissement conditionnera le choix d'un support donné.

Cette étude comporte quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre comporte deux parties :

Dans la première, nous parlons de l'eau usée (définition, types et caractéristiques). La seconde partie porte sur les métaux lourds, à savoir leur origine, leur toxicité et les procédés utilisés pour les éliminer.

- ✓ Dans le deuxième chapitre, on décrit le processus d'adsorption, ses différents types, son mécanisme et sa cinétique et les isothermes d'adsorption. Egalement, on décrit les divers adsorbants utilisés industriellement à savoir les zéolithes, les gels de silice, les alumines activés, les argiles et les charbons actifs et on a cité les paramètres influençant ce phénomène.

- ✓ Le troisième chapitre est consacré aux caractéristiques physico-chimiques des adsorbats et adsorbants.

Et le quatrième chapitre, nous avons essayé d'établir une synthèse des travaux antérieurs réalisés sur les coquilles d'amandes ainsi qu'une méthodologie de travail concernant les coquilles d'amandes comme adsorbant et les métaux lourds comme adsorbat. Une étude a été réalisée en 2014-2015 par M. Trachi et al, intitulée «Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère » et une autre étude en 2014-2015 par Y. Sellamna et A.Taleb intitulée «Caractérisation d'un charbon actif obtenu à partir des déchets

Introduction générale

d'amande ») comme adsorbats. La préparation des coquilles d'amandes a été réalisée expérimentalement et la démarche a été détaillée dans ce chapitre.

I.1. Les eaux usées

I.1.1. Définition

Les activités humaines, domestiques, agricoles et industrielles produisent toutes sortes de déchets et de souillures qui sont transportés par voie liquide. Ils sont susceptibles d'engendrer différentes sortes de pollution et de nuisances dans le milieu récepteur. Cet ensemble d'eau rejetée et de déchet constitue ce qu'on appelle les eaux usées (**D.D. Mara, 1980**).

I.1.2. Classification des eaux usées

Les eaux usées sont classées en trois types :

- Les eaux usées domestiques,
- Les eaux usées industrielles,
- Les eaux usées pluviales,
- Les polluants d'origine agricole.

I.1.2.1. Les eaux usées domestiques

Ce sont les eaux usées qui proviennent des établissements et services résidentiels, produites essentiellement par le métabolisme humain et les activités ménagères (eaux ménagères et eaux de vannes) (**Directive Européenne, 1991**).

I.1.2.2. Les eaux usées industrielles

Ce sont les eaux usées qui proviennent de locaux utilisés à des fins industrielles, commerciales, artisanales ou de services. Les eaux usées industrielles doivent faire l'objet avant rejet vers le réseau public, d'un traitement adapté à leur nature afin d'assurer la protection du milieu récepteur (**P. Campo, 2010**). La composition de ces eaux est liée à l'activité industrielle, on peut catégoriser les établissements industriels sur la base des secteurs d'activité industrielle de la classification SIC (Standard Industriel Classification) en les répartissant en neuf secteurs qui sont :

- Les fabriques de pâtes et papiers ;
- Les raffineries de pétrole ;
- Les industries de la métallurgie primaire ;
- Les industries de chimie (organique et inorganique à l'exception des raffineries de pétrole;) ;
- Les industries de transformation du métal (métallurgie secondaire, machinerie, équipements électroniques, matériel de transport, instrument de mesure...etc.) ;
- Les industries agro-alimentaires ;
- les industries de textile et du vêtement ;

- Les industries de transformation du bois (scieries, fabrication de meubles, ...etc.) ;
- Les industries diverses non classées dans les secteurs précédents par exemple (transformation de la pierre, de l'argile, de l'imprimerie....etc.).

I.1.2.3.Les eaux pluviales

Ce sont les eaux usées qui proviennent des précipitations atmosphériques, elles sont chargées de matières minérales en suspension et d'hydrocarbures.

I.1.2.4.Les polluants d'origine agricole

Ces effluents proviennent des terres cultivées après lessivages et ruissellement. Ces eaux sont riches en éléments fertilisants (azote et phosphore) et en polluants organiques (pesticides).

I.1.3.Caractéristique des eaux usées

Les eaux usées sont caractérisées en fonction de leur composition physique, chimique et biologique. Selon le niveau de polluants et les réglementations locales, un traitement physique, chimique et/ou biologique est utilisé. La plupart du temps, les trois traitements sont combinés ensemble pour obtenir la meilleure qualité d'eau. Les caractéristiques des eaux usées varient considérablement d'une industrie à l'autre. Par conséquent, les caractéristiques particulières détermineront les techniques de traitement à utiliser pour satisfaire aux exigences en matière de rejets ou de conformité. En raison du grand nombre de matières polluantes, les caractéristiques des eaux usées ne sont généralement pas prises en compte pour chaque substance en tant que telle. Les matières ayant des effets de pollution similaires sont plutôt regroupées en classes de polluants ou de caractéristiques.

I.1.4.Paramètres physiques des eaux usées**I.1.4.1. La couleur**

Les eaux usées fraîches sont normalement brunes et jaunâtres, mais avec le temps, elles deviennent noires.

I.1.4.2. Les matières en suspension

Ce sont des matières solides insolubles en suspension dans un liquide et visibles à l'œil nu.

I.1.4.3.La température

Pour les eaux résiduaires, elle est corrélée à la température extérieure tout en étant plus chaude.

I.1.4.4.La turbidité

En raison des matières en suspension, les eaux usées auront une turbidité plus élevée.

I.1.5. Caractéristiques chimiques des eaux usées

Les eaux usées contiennent différents produits chimiques sous diverses formes, comme indiqué ci-dessous :

I.1.5.1. Demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO est une mesure de la quantité de matières organiques dans les eaux usées en fonction de l'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques.

I.1.5.2. L'azote

Il est mesuré sous ses différentes formes : nitrite, nitrate, ammoniac et azote organique (qui est la quantité d'azote présente dans les composés organiques)

I.1.5.3. Le phosphore

Il est mesuré généralement sous sa forme minérale et organique.

I.1.5.4. Les micropolluants

On distingue les micropolluants organiques (Hydrocarbures, pesticides, phénols, détergents...etc.) et les micropolluants inorganiques à savoir : Fe, Cd, Se, Mn, Cr, Hg, B, Pb, Zn...

I.1.6. Paramètres biologiques des eaux usées**I.1.6.1. La demande biochimique en oxygène (DBO)**

La DBO est la quantité d'oxygène nécessaire pour stabiliser la matière organique au moyen de micro-organismes.

I.1.6.2. Les huiles et graisses

L'huile et la graisse proviennent de déchets alimentaires et de produits pétroliers.

I.1.6.3. Vie microbienne dans les eaux usées

Les eaux usées contiennent les microbes suivants :

- *Bactéries ;
- *Protozoaires ;
- *Champignons ;
- *Virus ;
- *Algues ;
- *Rotifères ;
- *Nématodes (**Groupe 1H203, 2018**).

I.2. Les métaux lourds

I.2.1. Définition

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z = 11),
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.


Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C₆H₅N).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité, sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn) (M. Popescu, 1998), (C. Bliefert, 2004).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 (tableau I.1), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement.

Tableau N° I-1: Classification périodique des éléments (E. Fourest, 1993).

Bloc s		 Métaux lourds de densité > 5										Bloc p							
H												B	C	N	O	F	He		
Li	Be	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar		
Na	Mg	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac	Bloc f																
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr			

I.2.2. Classification des métaux lourds

Nieboer et Richardson (**E. Fourest, 1993**) ont proposé une nouvelle classification des éléments, basée sur des propriétés de complexations. Ils distinguent trois classes d'éléments :

Classe A : elle regroupe des éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'oxygène.

Classe B : elle regroupe des éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'azote et du soufre.

Classe C (intermédiaire) : elle regroupe des éléments ayant une affinité à la fois pour l'oxygène, l'azote et le soufre.

Les métaux les plus souvent impliqués dans la pollution, appartiennent aux classes B et intermédiaire, comme Hg^{2+} , Ag^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . Les métaux de la classe intermédiaire peuvent interagir avec tous les groupements fonctionnels. L'intérêt de ce type de classification est qu'elle permet de prévoir les sites de fixation potentiels des métaux au sein du matériel biologique (**E. Fourest, 1993**).

I.2.3. Caractéristiques des métaux

I.2.3.1. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables (**P. Diard, 1996**).

I.2.4. Importances physiologiques des métaux

Certains éléments du tableau périodique sont nécessaires aux organismes vivants en faible quantité : Zn, Cu, Mn, Ni, Fe, B, Co et se sont des oligo-éléments nécessaires à la nutrition des plantes. Ils interviennent également dans les réactions métaboliques, ou dans des réactions biochimiques telles que l'oxydoréduction ou l'hydrolyse. Les oligo-éléments sont généralement présents dans l'eau et les aliments et leur absence peut entraîner des carences. Cependant, l'augmentation de la concentration de ces éléments est nocive pour les organismes vivants. D'autres éléments comme le cadmium, le plomb, le mercure, etc.... ne sont pas essentiels pour les organismes vivants et ne produisent que les effets toxiques (**N. Mirghffari, 1998**).

I.2.5. La pollution par les métaux lourds

La contamination de l'eau par des ions de métaux lourds a augmenté au cours des dernières décennies en raison de procédés industriels tels que le processus de raffinage du pétrole et le développement de nouvelles technologies dans ce domaine (M.M. Ambursa, 2011), les installations de placage de métaux, l'exploitation minière, les tanneries, les centrales nucléaires, les engrais et la production des batteries (K. Bellir, 2013). Les métaux lourds, tels que Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} et Zn^{2+} sont toxiques pour les êtres humains et autres organismes vivants lorsque leurs concentrations dépassent une certaine limite d'acceptation (T.M. Alslaibi, 2013). Le plomb, par exemple, à toute concentration peut causer des dommages aux reins, de l'hypertension, des tumeurs, etc. Le plomb dans les eaux usées de la raffinerie à une quantité de 0,1 mg /l peut provoquer une intoxication chronique si l'eau est utilisée en continu. Les métaux toxiques dans les eaux usées, suite à l'exposition ou à l'ingestion peuvent trouver le chemin dans le corps, où ils agissent à travers un ou plusieurs des mécanismes suivants: (a) l'inhibition des activités enzymatiques, (b) des attaques sur la membrane cellulaire, ou (c) une interférence avec les cations métaboliques (M.M. Ambursa, 2011). Le problème majeur des métaux lourds, c'est qu'ils sont persistants et ne peuvent pas être dégradés ni détruits, mais peuvent être bio amplifiés par les organismes aquatiques (T.M. Alslaibi, 2013).

I.2.6. Les rejets des métaux lourds dans l'eau

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) ont rejeté leurs effluents dans ceux-ci. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de station d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme (D.Chapman, 1996).

Le tableau I-2 présente les normes de rejet d'effluents, à titre indicatif, par rapport aux métaux lourds en Algérie.

Tableau N° I-2: Normes de rejet d'effluent en Algérie (D.Chapman, 1996).

Métal	Concentration (mg/L)
Al	3
Cd	0.2
Cr (total)	0.5
Fe	3
Mg	1
Hg	0.01
Ni	0.5
Pb	0.5
Cu	0.5
Zn	3

I.2.7.Origine des métaux lourds

Il existe de nombreuses sources de métaux lourds de natures différentes : produits agricoles, déchets urbains et industriels, retombées atmosphériques, etc. Dans le tableau I.3, nous avons récapitulé l'origine de certains d'entre eux (M. G. Miquel, 2001).

Tableau N°I.3 : Origine des métaux lourds.

Métaux	Origine de leur présence dans certaines boues urbaines et industrielles	(1)	(2)
Cadmium (Cd)	Industrie de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastiques, fabrication de caoutchouc, colorants, eaux de ruissellement des voies de circulation.		*
Cuivre (Cu)	Canalisations d'eau, fabrication de fils électriques, radiateurs d'automobiles, industrie de galvanoplastique.	*	*
Zinc (Zn)	Produits pharmaceutiques ou domestiques, conduites d'eau, fabrication de piles, galvanisation, eaux de ruissellement (toiture et voie).	*	*
Nickel (Ni)	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux pour le recouvrement de surfaces métalliques par électrolyse, fabrication de peintures.		*

Mercure (Hg)	Produits pharmaceutiques ou domestiques, fabrication d'appareils électriques, production électrolytique du chlore et de la soude, fabrication de chlorure de vinyle.		*
Chrome (Cr)	Tannerie, fabrication d'alliages spéciaux, industries de traitements de surfaces.	*	*
Plomb (Pb)	Canalisations d'eau, fabrication de bacs de batteries, peintures, additifs pour essence, stabilisants des chlorures polyvinyle (PVC)		*

(1) : oligo-élément nécessaire jusqu'à un certain seuil.

(2) : élément toxique et/ ou phytotoxique au-delà d'une certaine limite.

Les plus dangereux et les plus fréquemment rencontrés sont repris ici.

Le cadmium (Cd) : Le cadmium est principalement utilisé pour la fabrication des batteries, mais son introduction dans les sédiments peut résulter de l'activité minière, des eaux de lavage des routes et des déchets d'hydrocarbures (**N. Kettnner, 2003**).

Les ions Cd^{2+} constituent la forme prédominante du cadmium dissous en eau douce. Dans les rivières, 95 % du cadmium serait sous forme particulaire ; cette proportion s'inverse lorsque la salinité atteint 17 à 20 $\mu\text{g/g}$. Dans les sédiments océaniques, la teneur moyenne est voisine de 0,2 $\mu\text{g/g}$.

Le chrome (Cr) : Le chrome est essentiellement insoluble dans les sédiments, alors que la forme oxydée (VI) est très soluble. La forme réduite c'est-à-dire le Cr(III) possède une forte tendance à s'adsorber sur toutes les surfaces et est donc enlevée très rapidement de la colonne d'eau sous forme particulaire (**M. Pettine, 2005**).

Peu de données sont disponibles sur la toxicité des différentes formes d'oxydation du chrome. Le seuil sans effet (Threshold Effect Level) dans les sédiments est estimé à 52,3 $\mu\text{g/g}$.

Le mercure (Hg) : Le mercure présente un risque majeur pour l'écosystème et pour le consommateur humain, en raison de sa toxicité et de ses capacités de bio magnification par la chaîne alimentaire. Le mercure peut prendre les degrés d'oxydation zéro, 1 ou 2 et former des liaisons covalentes stables en donnant des dérivés alkyles très toxiques (**H. Sanel, 2006**).

Le plomb (Pb) : Le plomb se trouve dans les sédiments principalement sous forme de carbonates $PbCO_3$ (40 à 80 %) ou de chlorures $PbCl_2$ (1 à 40 %) et $PbCl$ (2 à 19 %). Il

présente une forte affinité pour la matière particulaire. La fraction adsorbée sur les particules en suspension augmente avec le pH et diminue lorsque la chlorinité augmente.

Le zinc (Zn) : A forte concentration, le zinc peut provoquer de sérieux problèmes toxicologiques. Il est introduit dans les zones à partir de la dissolution des masses de zinc pur fixées sur les parties immergées des bateaux, utilisées comme adjuvant anticorrosion (**D. Lide, 2002**).

I.2.8.Impact des métaux lourds sur la santé et sur l'environnement

I.2.8.1.Impact sur l'environnement

Les métaux ont un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson.

Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) (**J.Harris, 2012**).

I.2.8.2.Impact sur la santé

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres.

Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes sont :

- irritabilité.
- peur.
- nervosité.
- inquiétude.
- instabilité émotionnelle.
- perte de confiance.
- timidité (symptôme principal chez les adolescents).
- indécision.
- perte de la mémoire immédiate.
- toutes les sortes d'insomnies.

- dépression (M. D. Klinghardt, 1998).

I.2.9.Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds

I.2.9.1.Adsorption

L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a absorption.

L'adsorption repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides de fixer certaines molécules de manière réversible, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre (**Groupe MadeInFutura, 2001-2020**).

I.2.9.2.Echange d'ions

Les techniques de l'échange d'ions sont connues et ont fait leurs preuves depuis très longtemps mais l'utilisation de celles-ci en industrie du traitement de surface est récente.

Outre le recyclage de l'eau, le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds de solutions dilués en une solution métallique concentrée plus apte à un recyclage que le sont les boues. La mise en place du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet donc de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté.

Les échangeurs d'ions utilisés pour la déminéralisation des eaux de rinçage des ateliers de galvanoplastie sont les types et dans l'ordre suivant :

- échangeur cationique fortement acide à base de résine polystyrénique.
- échangeur anionique faiblement à moyennement basique à base de résine.
- Polystyrénique et de préférence de structure macroporeuse (**C.Oehme, 1971**).

I.2.9.3.Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre). L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes (**P.Diard , , 1996**).

I.2.9.4.Neutralisation

La neutralisation consiste à ramener le pH à une valeur donnée, par adjonction de réactifs chimiques (carbonates de calcium ou de sodium, chaux, dioxyde de carbone, acide sulfurique,...). La neutralisation peut également permettre l'élimination d'un certain nombre de polluants dissous comme les métaux, par insolubilisation sous forme hydroxydes précipitables ou d'anions (fluorures, sulfates, phosphates). Pour ce faire, on utilise des agents insolubilisant (borohydrures de sodium, lait de chaux,...) **(G.Crini, 2007)**.

I.2.9.5.Osmose inverse

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression **(P.Diard, 1996)**.

C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires **(S.Azzoug, 1995)**.

I.2.9.6.Electrodialyse

L'électrodialyse a pour but de dé-ioniser des solutions salines. L'application la plus importante de l'électrodialyse est indubitablement le dessalement de l'eau de mer.

Le principe de l'électrodialyse est illustré par la figure I-1. Sous l'action d'un champ électrique de l'anode vers la cathode, les ions de la solution à dessaler migrent à travers les membranes échangeuses d'ions respectives à leur charge pour se concentrer dans les compartiments d'enrichissement. Ceux-ci sont placés de façon alternative par rapport aux compartiments de dessalement **(H. Girault, 2007)**.

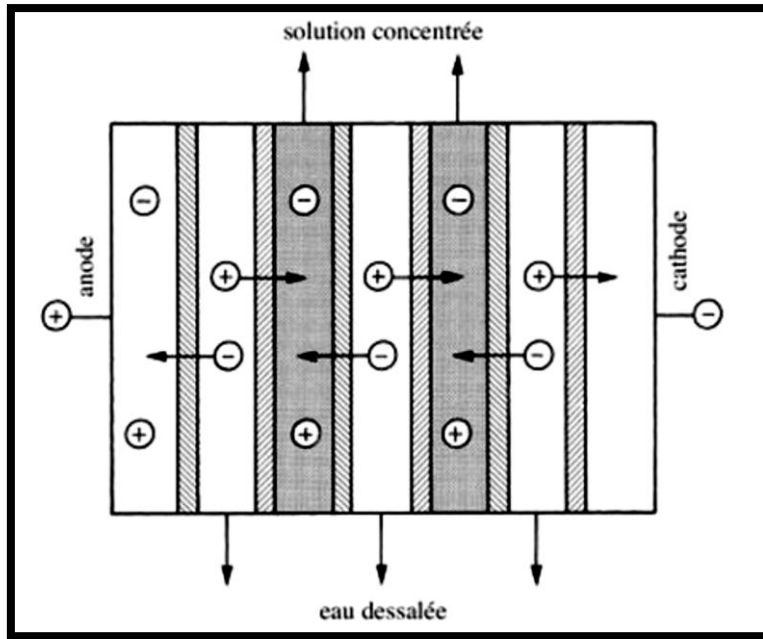


Figure N°I-1: Principe de fonctionnement du traitement des eaux par électrodialyse
(H. Girault, 2007).

I.2.9.7. La précipitation chimique

Certains métaux, non complexés, sont précipitables dans une zone donnée du pH, sous forme hydroxydes métalliques ou de composés soufrés insolubles. La précipitation des métaux est améliorée par ajout de quelques substances chimiques telles que de le sulfure de sodium et hydroxyde de fer pour la précipitation du cadmium, les carbonates pour la précipitation du plomb,...etc. les carboxylates de sodium forment des précipités avec le zinc de façon très sélective et efficace (G.Crini, 2007).

I .2.9.8. L'extraction par solvant

L'extraction par solvant consiste à mélanger à une solution aqueuse une certaine quantité d'un solvant non miscible à l'eau, dans le but de faire passer un ou plusieurs solutés de la phase aqueuse dans l'autre phase (M.Delcourt, 2001).

Ce procédé présente certains avantages, tels qu'il exige des installations relativement simples, et le traitement ne prend pas beaucoup de temps. Toutefois, les solvants organiques utilisés sont coûteux et ils peuvent être nocifs pour les êtres humains (J.Y.Choi, 2002).

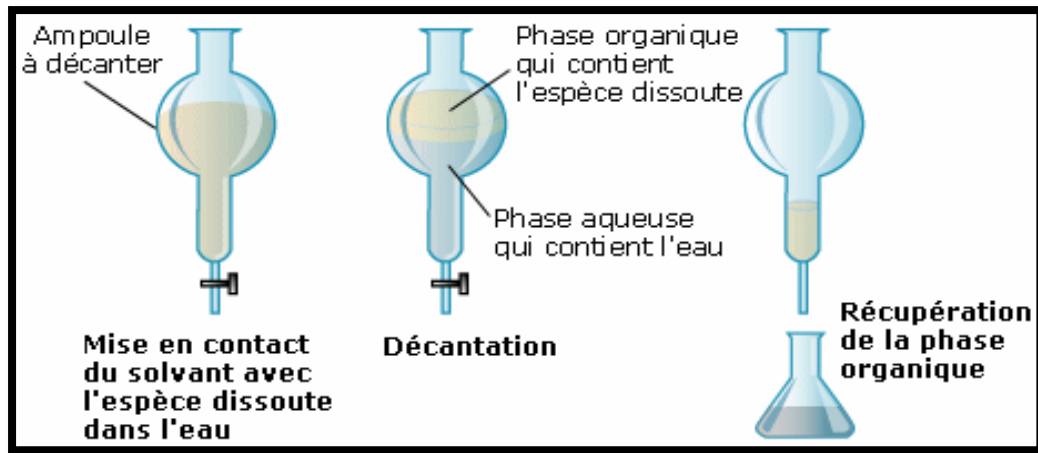


Figure N°I-2 : Principe de l'extraction par un solvant.

II.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant (L.M. Sun, 2003).

II.2. Adsorbant

Les produits adsorbants présentent une structure extrêmement poreuse. Leurs propriétés physiques leur permettent de capter et de stocker l'eau et l'humidité dans leurs orifices microscopiques, lesquels sont agencés en couches, pores et canaux. Les adsorbants sont insolubles dans l'eau. A l'instar des argiles et des zéolites, le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans les masques de protection, dans l'antidote universel ou encore dans des médicaments contre la dyspepsie (J.Louis, 2014).

II.3. Adsorbat

Ensemble des molécules adsorbées. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée « soluté » ou « adsorbat ». La nature de l'adsorbant ; Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

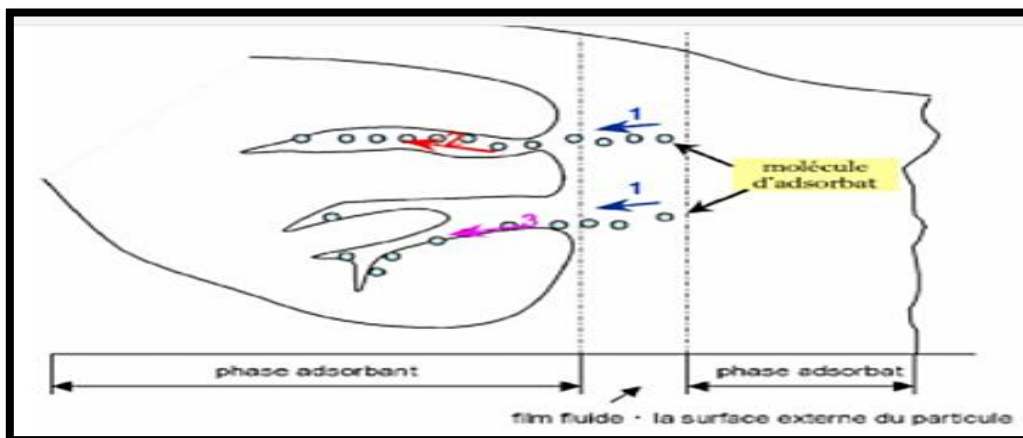


Figure N° II-1 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain
: 1-diffusion externe, 2-diffusion interne (dans les pores), 3-diffusion de surface.

II.4. Les types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant,

II.4. Les types d'adsorption

L'adsorption peut être classée en deux familles : adsorption physique et chimique.

II.4.1. L'adsorption physique ou physisorption

Ce type d'adsorption met en jeu des liaisons faibles, du type forces de van der Waals entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Ces liaisons sont analogues à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. Elle se produit cependant bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa pression de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est en général réversible et l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales. L'adsorption physique est favorisée par une baisse de la température (N. Brodu, 2016). L'adsorption physique est due à des forces d'interaction moléculaire (forces Van der Waals). Elle présente une certaine similitude avec la condensation d'une vapeur et ne change pas les propriétés du matériau étudié et est effectuée à une température constante voisine de la température de liquéfaction de l'adsorbat.

II.4.2. L'adsorption chimique ou chimisorption

Elle met en jeu des énergies de liaison importantes, du type liaisons covalentes, ioniques ou métalliques entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible). Comme elle nécessite la formation d'interactions de forte énergie et à courte distance, la chimisorption engendre la formation d'une couche mono moléculaire (N. Brodu, 2016).

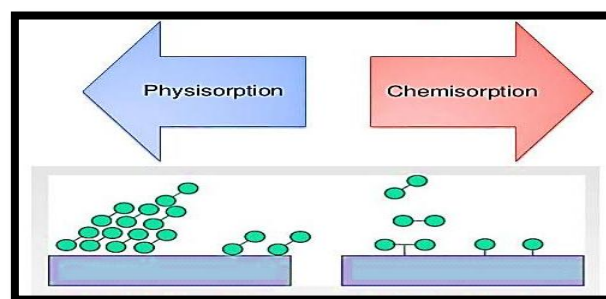


Figure N° II-2 : Les types d'adsorption (adsorption physique et chimique).

Le tableau suivant présente les différences entre l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique.

Tableau N° II-1 : Les différences entre l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inferieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tous ou plus à une monocouche

II.5. Les types d'adsorbants

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition du gaz à traiter...). Un critère également très déterminant est le degré de sélectivité souhaité. Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte : résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique, conductivité thermique... Enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant (V.Ponec, 1974).

II.6. Quelques exemples d'adsorbants

II.6.1. Le charbon actif

Les charbons actifs sont des produits carbonés traités et non-dangereux, présentant une structure poreuse et une grande surface interne. La structure chimique du charbon actif peut être définie comme une forme rudimentaire de graphite avec une structure aléatoire ou amorphe qui est extrêmement poreuse sur une large gamme de tailles des pores, des fissures et crevasses visibles à l'œil, à celles de dimensions moléculaires (J. Desmet, 1990).

II.6.2. Le gel de silice

Le gel de silice ou Silica gel est du dioxyde de silicium sous forme granulaire et translucide. Il présente une porosité élevée qui lui permet d'absorber l'excès d'humidité dans des espaces confinés. En fonction des conditions d'humidité relative et de la température à laquelle le produit est exposé il peut absorber plus ou moins d'humidité. Ainsi, à des températures élevées la capacité d'absorption du gel de silice est faible. Actuellement il est souvent utilisé comme déshydratant pour protéger les produits contre la détérioration par l'humidité, aussi bien durant le transport que pendant le stockage de ceux-ci. L'introduction du gel dans l'emballage empêche la dégradation ou la détérioration des produits susceptibles de présenter des modifications dues à l'humidité ambiante. C'est en définitif un produit idéal pour assurer la qualité des marchandises pendant le transport ou le stockage en entrepôt. Et une garantie du bon état du produit à l'arrivée à destination ou après un séjour en entrepôt. Parce que non toxique et non corrosif, ce produit est utilisé pour de nombreuses applications dans différents secteurs (**I.Serkim, 2015**).

II.6.3. Les alumines activées

L'alumine en bille est un déshydratant de synthèse qui attire et adsorbe la vapeur d'eau. Sa structure en billes offre peu de résistance au passage de l'air dans les sècheurs d'air. La grande résistance mécanique des billes d'alumine activée ainsi que sa température de régénération entre 150 et 200°C permettent une grande flexibilité lors de son utilisation. Les billes d'alumine activée ne changent ni d'aspect ni de couleur lorsqu'elles sont saturées. L'alumine activée sert principalement un déshydratant dans les sècheurs d'air comprimé. Disponible en billes de 0,5 à 3 mm et 2 à 6 mm saturée, l'alumine se régénère par chauffage entre 150 et 200°C (**R. Beasley, 1970**).

II.6.4. Les argiles activées

Ce sont des aluminosilicates obtenus en traitant de l'argile avec de l'acide sulfurique très concentré pour accroître les espaces entre les plaquettes d'argile et éliminer les sels minéraux qui s'y trouvent. Après son traitement à l'acide, l'argile est séchée et chauffée à 400-450 °C pendant plusieurs heures. Ainsi on obtient une argile à grande surface interne utilisée principalement pour le séchage. La production mondiale d'argiles activées dépasse les 400.000 tonnes par an.

II.6.5. Les zéolites

Le terme de « zéolite » (ou zéolithe) vient du grec et signifie « pierre qui bout ». Les zéolites constituent une classe bien définie d'aluminosilicates cristallins que l'on peut trouver fréquemment dans la nature. Elles possèdent des structures tridimensionnelles formées par l'arrangement de tétraèdres $[\text{SiO}_4]_{4-}$ et $[\text{AlO}_4]_{5-}$ liés par des atomes d'oxygène pontant. Une des caractéristiques principales de ces solides réside dans le développement de pores de taille régulière dans le domaine microporeux ($< 2 \text{ nm}$), contenant de l'eau adsorbée ainsi que des cations compensateurs. L'eau est facilement perdue par chauffage et ré-adsorbée par mise en contact avec une atmosphère humide. Les cations compensateurs ont pour origine la présence de charges électriques dans le réseau cristallin ; ces charges proviennent de la substitution d'une partie du silicium ($4+$) par de l'aluminium ($3+$) sans qu'il soit possible, pour des raisons de répulsion électrostatique (règle de Loewen Stein), d'obtenir un rapport Si/Al inférieur à 1. Ces cations possèdent un degré de mobilité important qui donne naissance à des propriétés d'échange en phase liquide. Les zéolites sont classées en groupes structuraux, à l'intérieur desquels certaines propriétés peuvent varier, en particulier, le rapport Si/Al déjà mentionné. À l'état naturel, environ 40 types sont répertoriés dont la formation est due à des altérations alcalines de matériaux réactifs, en général d'origine volcanique (tuff, verres, argiles). Les premiers travaux de synthèse datent des années 1940 mais, depuis, la chimie a permis de synthétiser en laboratoire plus de 120 types différents (D.Plee, 2003).

II.6.6. Les adsorbants à base de polymères

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses, en raison notamment de leur coût. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité inter chaîne à la structure. Un agent non polymérisable ajouté durant la polymérisation peut en outre créer des trous, ce qui augmente la porosité totale. L'adsorbant résultant est en forme de billes de 1 à 2 mm de diamètre. Une caractéristique importante pour les composés organiques volatils (COV) de ces adsorbants ; lorsqu'on augmente le nombre de carbon, le diamètre augmente aussi en parle alors de polymères (plusieurs molécules) est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on

peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif qui présentent la même forme qu'un tissu classique. Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Ces matériaux sont réservés actuellement à des applications à petite échelle telles que certains captages d'odeurs, la doublure de vêtements de protection contre les armes chimiques. Ces tissus étant conducteurs électriques, ils peuvent être chauffés par effet Joule ; l'élévation de température provoque la désorption ce qui est une méthode nouvelle de régénération en cours de recherche et développement (G.Grévillot, 2004).



Figure N°II-3 : Solides divisés et poreux.

Le tableau ci-dessous montre les adsorbants et leur utilisation selon les différents polluants.

Tableau N° II-2 : L'utilisation d'un adsorbant par rapport les différents polluants.

polluants	adsorbants			
	Charbon actif	Alumine activé	Gel de silice	zéolithes
hydrocarbures	X	X	X	
Hydrocarbures halogénés	X		X	
Composés soufrés	X	X		X
solvants	X			

II.7.Caractérisation des adsorbants

Un adsorbant se caractérise par des propriétés physiques et chimiques intrinsèques. L'adsorption est un phénomène de surface, d'où l'intérêt des structures poreuses. L'essentiel des propriétés physiques d'un matériau adsorbant se rapporte donc à la description de sa porosité, la surface spécifique est mesurée selon la méthode BET qui consiste à établir l'isotherme d'adsorption de l'azote (S.Marsteau, 2006).

II.7.1.Propriétés physiques

Parmi les propriétés physiques des adsorbants, on cite :

- forme en poudres, granulés, ..., etc.,
- dimensions,
- surface spécifique,
- distribution des diamètres des pores,
- volume poreux,
- densité,
- tenue mécanique,
- tenue en température.

II.7.2.Propriétés chimiques

Concernant les propriétés chimiques des adsorbants, on cite :

- affinités polaires (hydrophile /phobe),
- teneur en eau,
- teneur en composés solubles,
- taux de cendres,
- teneur en gaz vecteur (O_2, \dots),
- désorbabilité,
- propriétés catalytiques, etc.

II.8.Application de l'adsorption

La physisorption sur les solides est fréquemment mise à profit pour la séparation et la purification des gaz ou la séparation de solutés dans les liquides. On utilise le plus souvent les charbons actifs, mais on dispose aussi d'adsorbants comportant des pores de dimensions moléculaires (comme les zéolites) qui leur confèrent une certaine sélectivité en fonction de la taille et de la forme des molécules. L'analyse chromatographique est basée sur les temps de séjour différents à l'état

adsorbé des molécules d'un mélange gazeux ou liquide au cours de sa progression le long d'un adsorbant. La physisorption est enfin la seule méthode dont on dispose pratiquement pour mesurer l'aire des solides poreux ou pulvérulents (catalyseurs, pigments...) (X.Duval, 2018).

La chimisorption est responsable de la présence constante de couches adsorbées (oxygène, eau, dioxyde de carbone...) à la surface des solides. Il en résulte de grandes difficultés expérimentales pour la préparation et l'étude des surfaces propres : sous une pression de 1 milliardième d'atmosphère, il peut suffire de quelques secondes pour que la surface soit contaminée par une couche chimisorbée ; cela explique la nécessité de pressions des milliers de fois plus faibles (ultravide). Mais l'intérêt essentiel de la chimisorption est de permettre de mieux comprendre le rôle des intermédiaires réactionnels responsables de l'activité et de la spécificité des catalyseurs solides qui jouent un rôle considérable dans l'industrie chimique. Dans les liquides, l'adsorption joue un rôle déterminant dans la stabilité des états de dispersion d'autres phases (mousses, émulsions, colloïdes). Ces propriétés sont mises à profit dans l'industrie des détergents. L'adsorption joue un rôle important dans les phénomènes d'adhésion entre surfaces de solides. Elle intervient inévitablement dans le mécanisme de la croissance des cristaux, par migration de molécules à l'état adsorbé. Enfin, l'étude des domaines d'existence et de la structure des phases bidimensionnel.

II.8.1.Revue des principales applications de l'adsorption liées à la préservation de l'environnement

II.8.1.1.Production du dioxygène à partir de l'air, par procédé à variation de pression (PSA)

On utilise les propriétés des zéolithes. En effet, ils peuvent séparer les gaz N_2 et O_2 , grâce à la polarité plus forte de N_2 . La zéolithe capte le diazote et laisse passer le dioxygène. En amont du lit de zéolithe est placé un lit d'alumine dont la fonction est d'arrêter l'eau, qui n'est pas désorbable sur la zéolithe. En fait, l'argon n'est pas séparé du dioxygène, et il passe un peu de diazote, si bien que la pureté finale du gaz produit est de 90% à 93%. Le dioxygène ainsi concentré peut être utilisé dans des brûleurs, à la place de l'air, avec les avantages d'une température plus élevée, donc une meilleure utilisation de la chaleur, et d'une absence d'oxydes de diazote dans les fumées. Un exemple important est leur utilisation dans les fours à verre. Le dioxygène peut aussi être utilisé, tel quel ou enrichi en ozone, pour le traitement d'eau où il oxyde les

impuretés organiques sans laisser de résidus indésirables ou le blanchiment des pâtes à papier, à la place du dioxyde de chlore.

II.8.1.2. Production de dihydrogène pur par procédé à variation de pression (PSA)

L'industrie des carburants doit produire des essences à indice d'octane élevé et ne contenant que des traces d'impuretés telles que le soufre. Deux procédés jouent un grand rôle dans ce contexte : l'hydrocraquage qui consiste à fractionner les molécules d'hydrocarbures lourds pour en faire des carburants à haut indice d'octane, et l'hydrodésulfuration qui consiste à casser la liaison carbone-soufre pour éliminer ce dernier sous forme inorganique. On arrive ainsi à une utilisation plus rationnelle des coupes pétrolières et l'on réduit les rejets d'oxyde de soufre lors de leur combustion. Les procédés mis en œuvre font appel à des catalyseurs particulièrement sensibles aux poisons tels que soufre, oxygène, chlore, et le dihydrogène utilisé doit donc être très pur. Le procédé PSA récupère les gaz riches en dihydrogène (plus de 40%) et en tire un gaz pur à mieux que 99.999%. Les autres composés tels que des hydrocarbures sont récupérés pour fournir un gaz combustible bon marché. Le dihydrogène est aussi envisagé comme vecteur d'énergie pour la propulsion électrique dans les transports urbains, suivant le principe de la pile à combustible. Le bon fonctionnement de cette dernière dépend beaucoup de la pureté du dihydrogène utilisé et, là encore, la production de dihydrogène pur par PSA est particulièrement bien adaptée.

II.8.1.3. Purification de gaz par procédé à variation de température

L'adsorption permet de purifier les gaz jusqu'à des niveaux inférieurs à la partie par millions (ppm). L'adsorbant et les conditions de sa mise en œuvre dépendent du gaz et des impuretés à traiter. Par exemple, on élimine les vapeurs organiques présentes dans l'air par adsorption sur du charbon actif ou des zéolithes hydrophobes dans le cadre des procédés mettant en jeu des solvants organiques (teintureries, cabines de peinture, synthèse organique). On purifie aussi le gaz carbonique utilisé dans les boissons gazeuses pour éliminer toutes les impuretés présentes dans les sources naturelles. Les procédés très exigeants en pureté, par exemple l'industrie électronique ou la catalyse qui permet d'améliorer le rendement ou la productivité des procédés chimiques ou pétrochimiques, font largement appel à l'adsorption qui reste un des meilleurs moyens de purifier les gaz. Dans ces cas, la chimisorption peut être employée.

II.8.1.4.Purification des liquides par adsorption

Les applications sont multiples. On trouve par exemple : le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulaire pour enlever les goûts et les odeurs résiduelles, la décoloration des liqueurs de sucrerie pour obtenir un sucre blanc et aussi l'élimination de polluants dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires.

II.8.1.5.Récupération du gaz carbonique des fumées industrielles

Certains adsorbants, tels que les zéolithes ou les charbons actifs, pourraient être employés pour adsorber le CO₂ issu de la combustion des hydrocarbures, et le désorber sous une forme pure facilitant son stockage (X.Duval, 2018).

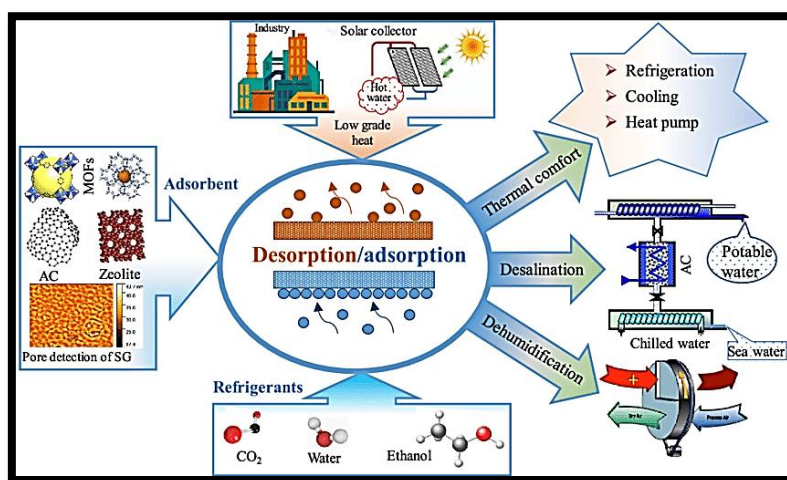


Figure N° II-4 : Application d'adsorption-désorption.

II.9.Mécanismes d'adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules (gaz, métaux, molécules organiques...) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide (Groupe Suez, 2019).

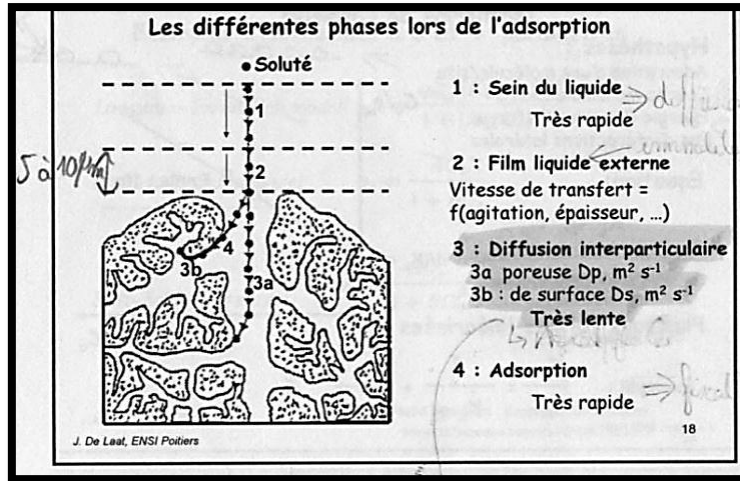


Figure N° II-5 : Les différentes phases lors de l'adsorption.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle des liquides et elles sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface : on dit qu'elles s'adsorbent. La force qui retient une molécule adsorbée dépend de la configuration spatiale de l'interface (K.Furusawa, 1992).

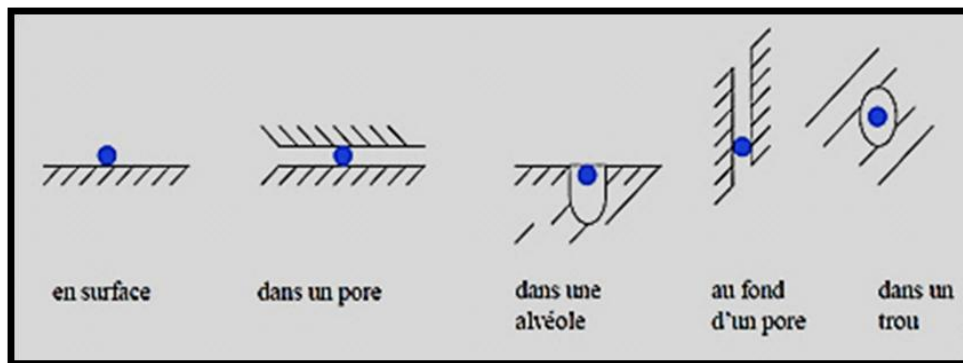


Figure N° II-6: Configuration des différentes interfaces.

Les différents mécanismes de fixations sont illustrés sur la figure ci-dessous :
 Adsorption (1) sous forme de complexe de sphère externe (a) ;
 Perte de la sphère d'hydratation (2) et formation d'un complexe de sphère interne (b) ;
 Diffusion dans le réseau cristallin (3) et substitution iso morphique (c) ;
 Diffusion latérale rapide (4,5) et formation d'un polymère de surface (d) ;
 Adsorption sur un front de croissance du minéral (e et e') ;

Formation de polymère de surface et incorporation dans la matrice hôte après croissance cristalline (f).

L'ion adsorbé peut éventuellement repasser en solution, suite par exemple à des réactions redox de surface ou d'un équilibre dynamique (g). (7)

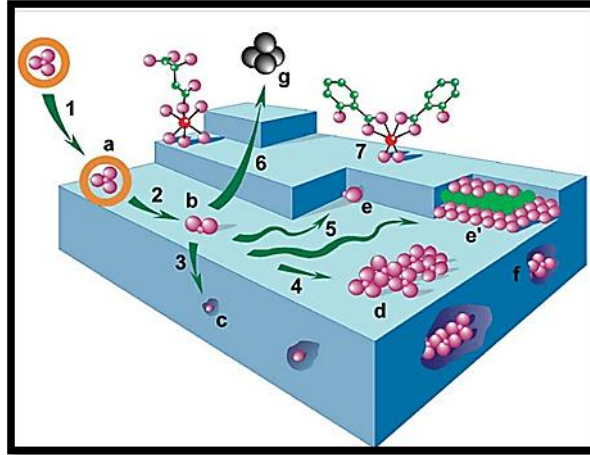


Figure N° II-7 : Les différents mécanismes de fixations.

II.10. Les paramètres influençant d'adsorption

Les paramètres qui influencent d'adsorption sont les suivants :

II.10.1. La surface spécifique du matériau

La surface développée ou surface spécifique d'un matériau est donnée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Certains solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possèdent des surfaces spécifiques élevées variables avec l'état physicochimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (mont-morillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue un paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel. Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques bien supérieures (600 à environ $2\,500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH (Suez, 2019). La surface spécifique peut être déterminée par la mesure de l'adsorption d'un gaz sur la surface d'un matériau de masse ou de volume connu à une température donnée et dans un certain domaine de pression relative. La courbe obtenue est appelée

isotherme d'adsorption. La technique la plus utilisée est celle basée sur la théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET). Avec cette technique, il faut mesurer la quantité de diazote nécessaire pour avoir une monocouche de ce gaz sur la surface (H.Fauduet, 2011), (ISO9277, 2010). De la perméabilité à un gaz d'un milieu poreux ou d'un lit de poudre constitué de particules non microscopiques (ISO10070, 1991).

La surface spécifique est la surface de l'unité de masse du solide. Elle s'exprime par :

$$S_{spécifique} = \frac{S_{totale}}{m} \quad (\text{II-1})$$

Cas particuliers population d'objets de même forme et de même taille (distribution monodisperse en taille) :

$$S (m^2 \cdot g^{-1}) = \frac{S}{P.V} \quad (\text{II-2})$$

II.10.2.La nature de la liaison adsorbat-adsorbant

La nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction G entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface. Cette énergie est directement mesurable dans le cas de l'adsorption des gaz. En revanche, en milieu aqueux, les techniques calorimétriques n'enregistrent que l'enthalpie différentielle d'adsorption correspondant à la différence des énergies d'adsorption des molécules adsorbées et de désorption de l'eau liée à l'interface. Pour l'essentiel, les forces attractives de Vander Waals et les forces électrostatiques (Coulomb) sont à l'origine de l'adsorption. Par exemple, on observe une forte affinité des molécules aromatiques pour la structure graphitique du charbon et une répulsion des molécules polaires non aromatiques (Suez, 2019).

II.10.3.Le temps de contact

C'est le temps fourni pour permettre aux polluants de migrer jusqu'à la surface du charbon. La masse adsorbée de polluant par unité de masse d'adsorbant dépend de la concentration du polluant en phase aqueuse. À l'équilibre il y a échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restant en solution (Suez, 2019).

II.10.4.La charge de l'adsorbant

La vitesse, la capacité et la chaleur d'adsorption diminuent lorsque la charge (fraction adsorbée) de l'adsorbant augmente (P.A. Schweitzer, 2003).

II.10.5.La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption. Comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par basses températures (A.Schweitzer, 2003).

II.10.6. La porosité

La porosité est définie comme la propriété d'un milieu, d'un sol ou d'une roche de comporter des pores, c'est à dire des vides interstitiels interconnectés ou non. Le paramètre qui l'exprime est le rapport du volume de ces vides au volume total du milieu (J.Margat, 2000).

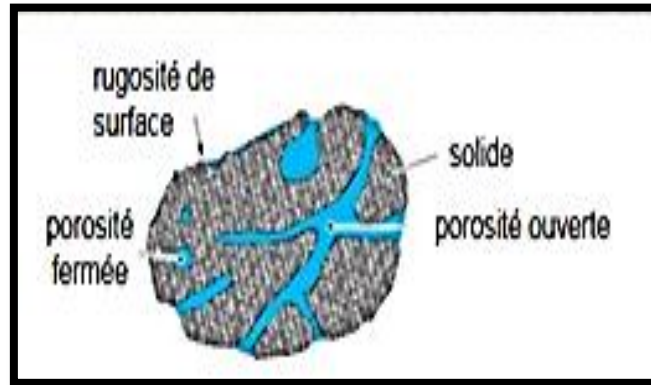


Figure N° II-9 : Matériaux poreux.

On peut distinguer les pores par la taille, et ainsi l'union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) définit les porosités suivantes :

Microporosité : relative aux pores dont le diamètre n'excède pas les 2 nanomètres ;

Mésoporosité : relative aux des pores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nanomètres ;

Macroporosité : relative aux des pores dont le diamètre est supérieur à 50 nanomètres (F.Rouquerol et al, 1994).

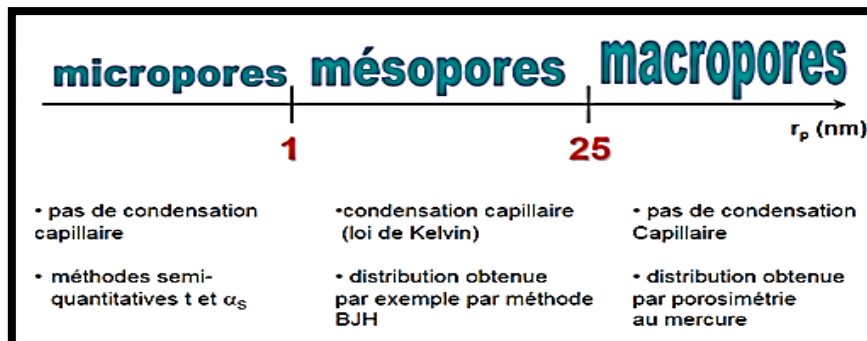


Figure N° II-10 : Porosimétrie.

II.10.7. Le pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. L'augmentation du pH, la force d'attraction augmente, par conséquent l'adsorption augmente ; l'interaction répulsive augmente ce qui diminue la quantité adsorbée (N.Barka, 2004).

II.10.8. La nature de l'adsorbat

D'après la règle de Lundenius (Tchobanoglous et col, 2002. (G. Tchobanoglous, 2003)) : "Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée». Règle de TRAUBE, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues (F.Edeline, 1998).

II.10.9. La polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses et importants avec des adsorbants hydrophobes, par contre elle est non significative avec les adsorbants polaires très hydrophiles (M. Hélène et al, 2016).

II.11. Isothermes d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée :

$$n_i = f(P_i, P_j, T) \text{ ou } n_i = f(C_i, C_j, T)$$

Avec :

n_i : (mol. m⁻³) quantité adsorbée du constituant i généralement exprimée en nombre de moles ramenée à l'unité de volume d'adsorbant,

P_i : (Pa) pression partielle du constituant i,

P_j : (Pa) pression partielle du constituant j,

T : (K) température,

C_i : (mol. m⁻³) concentrations du constituant i dans la phase fluide.

C_j : (mol. m⁻³) concentrations du constituant j dans la phase fluide.

Pour un système gaz-solide, on peut utiliser soit les concentrations, soit les pressions partielles tandis que pour un système liquide-solide, les concentrations sont utilisées. Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques... (N.Barka, 2004).

II.12. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure N° II-11 présente cette classification.

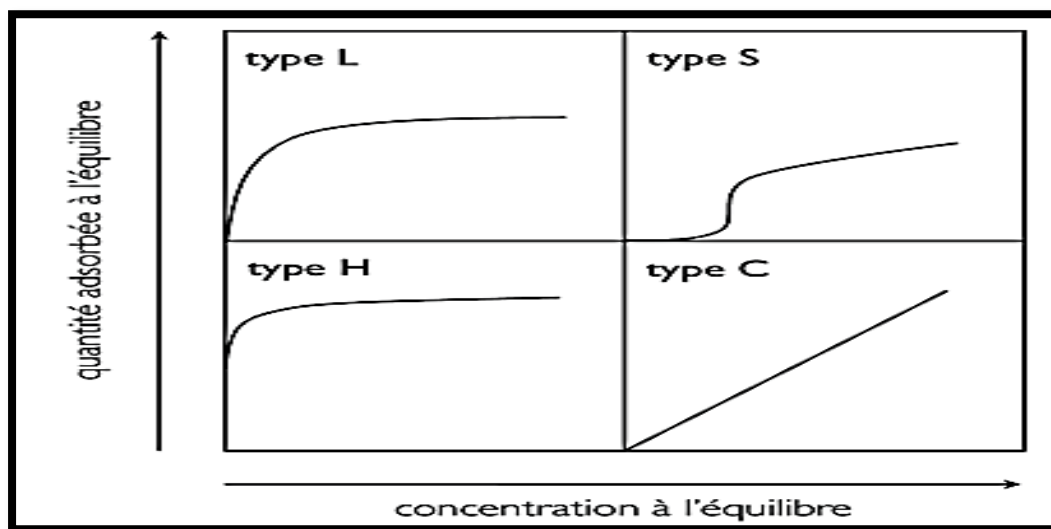


Figure N° II-11 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure (N.Barka, 2004).

- **Classe « L » :** Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

- **Classe « S »** : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

- **Classe « H »** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

- **Classe « C »** : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

II.13.Modélisation des isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée, nous citons ci-dessous les deux principaux types (**N.Barka, 2004**).

II.13.1.Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K.C_e}{1+b.C_e} \quad (\text{II.3})$$

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

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

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

b : constante reliée à l'énergie libre de l'adsorption (l/mg).

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/K \cdot Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K (N.Barka, 2004).

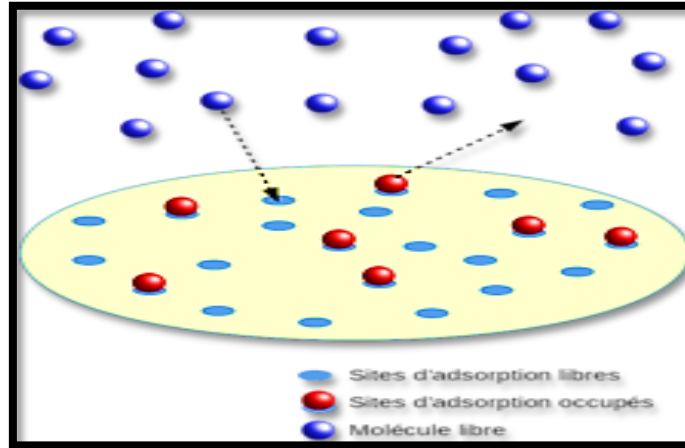


Figure N° II-12 : Modèle d'une monocouche.

II.13.2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme :

$$Q = K_f \cdot C_e^{1/n_f} \quad (\text{II-4})$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $1/n_f$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln Q = \ln K_f + \frac{1}{n_f \ln C_e} \quad (\text{II-5})$$

En traçant $\ln Q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n_f$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

II.13.3. Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller

Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller est fondé sur les hypothèses suivantes :

- * Il s'agit d'une adsorption physique donc régie par les forces de van der Waals
- * Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante.
- * La première couche est adsorbée selon le modèle de Langmuir. Il s'agit donc de sites énergétiquement identiques et sans interactions latérales entre molécules adsorbées.
- * Les molécules adsorbées formant une couche donnée constituent des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante.
- * L'énergie d'adsorption des couches au-delà de la première est supposée égale à l'énergie de liquéfaction du gaz.

A partir des relations exprimant les équilibres condensation-évaporation dans chacune des couches on obtient la relation BET :

$$\frac{P/P_0}{V(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{C-1}{Vm.C} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{Vm.C} = A \cdot \frac{P}{P_0} + B \quad (II-6)$$

V : Volume adsorbé à la pression d'équilibre P.

V_m : Volume adsorbé au complètement de la monocouche.

P₀ : pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience.

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (II-7)$$

Où E₁ et E_L sont respectivement l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de condensation de l'adsorbat.

Le premier terme de l'équation est donc une fonction linéaire de P/P₀. La détermination du volume adsorbé au complètement de la monocouche est déduite à partir de la droite correspondante appelée transformée BET. Cette courbe n'est dans la plupart des cas linéaire que dans un domaine de pressions relatives restreint (0.05 ≤ P/P₀ ≤ 0.3). La critique de cette théorie porte essentiellement sur deux points : les hypothèses de départ et le domaine d'application. En ce qui concerne la première couche adsorbée, les critiques sont celles émises pour la théorie de Langmuir. De plus, en ce qui concerne les couches supérieures, si on néglige les interactions latérales, il est difficile d'admettre la condensation de l'adsorbat sous forme liquide, ce qui impliquerait obligatoirement des interactions latérales. D'autre part, si l'adsorption est confondue à la condensation, il n'y aurait pas de raison pour qu'elle se produise à P < P₀. Par ailleurs, la diminution de l'énergie d'adsorption avec la distance à la surface est négligée. Le deuxième type de critique concerne le recours à cette théorie pour la caractérisation des solides poreux. En effet, cette théorie suppose

que l'adsorption ait lieu sur une surface plane, et la porosité modifie considérablement les conditions de formation de la couche adsorbée, qu'il s'agisse d'une augmentation du potentiel d'adsorption dans les pores de faibles dimensions ou de la condensation capillaire dans les mésopores. La condensation capillaire n'influe pas considérablement sur la détermination de V_m , dans la mesure où elle se manifeste généralement à des pressions proches de P_0 ($P/P_0 \geq 0.4$) et donc en dehors du domaine de mesure de V_m . En revanche, le volume adsorbé au complètement de la monocouche peut être fortement surestimé à cause du remplissage des micropores qui se fait à très faible pression. Néanmoins, cette technique constitue une méthode universelle et incontournable pour la détermination des aires spécifiques (**D. M. Young, 1967**).

II.13.4. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbé. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme :

$$Q_e = \left(\frac{RT}{b_t}\right) \ln(K_t \cdot C_e) \quad (\text{II-8})$$

Ou sous la forme :

$$Q_e = B_1 \ln K_t + B_1 \ln C_e \quad (\text{II-9})$$

Avec $B_1 = RT/b_t$ (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et K_t ($L \cdot g^{-1}$), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale (**J.Kavitha et al, 2007**).

II.14. Cinétique d'adsorption

Il existe divers modèles cinétiques pour décrire le procédé d'adsorption. La cinétique se définit comme étant une vitesse d'adsorption. L'adsorption d'un soluté par un solide dans une solution aqueuse est un phénomène où la cinétique est souvent complexe. Le taux d'adsorption est fortement influencé par plusieurs paramètres reliés à l'état du solide, généralement ayant une surface hétérogène réactive, et des conditions physicochimiques sous lesquelles l'adsorption est dirigée.

Dans le but d'interpréter les données expérimentales, il est nécessaire d'identifier l'étape qui gouverne le processus d'adsorption. En général, l'adsorption peut être décrite comme une série d'étapes :

- Le transport de l'adsorbat à partir du fluide à la surface externe de l'adsorbant à travers la couche limite (diffusion du film)
- La diffusion de l'adsorbat à travers les pores de l'adsorbant (diffusion des particules)
- L'adsorption elle-même sur la surface

Les modèles utilisés pour déterminer l'étape rapide ou lente sont le pseudo premier ordre, le pseudo deuxième ordre, le modèle de Weber et Morris, ..., etc.

II.14.1. Le modèle du pseudo de premier ordre

Les molécules adsorbées à partir d'une phase liquide à une phase solide peuvent être considérées comme un procédé réversible avec l'équilibre étant établi entre la solution et la phase solide.

L'expression de pseudo premier ordre est présentée ci-dessous :

$$dQ_t/dt = K_1 \cdot (Q_{eq} - Q_t) \quad (\text{II-10})$$

Q_t et Q_{eq} sont la quantité d'adsorbat adsorbé sur l'adsorbant (mg/g) au temps t et à l'équilibre respectivement. K_1 est la constante de vitesse. En intégrant et en appliquant la condition limite $t=0$ et $Q_t=0$ à $t=t$ et $Q_{eq}=Q_t$:

$$\text{Log} (Q_{eq} - Q_t) = \text{log} Q_{eq} - [K_1 \cdot (t/2,303)] \quad (\text{II-11})$$

L'applicabilité de ce modèle est contrôlée en réalisant un graphique $\log (Q_{eq} - Q_t)$ en fonction du temps qui devrait donner une droite. K_1 et Q_{eq} sont obtenus avec la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement (**G.Rivard, 2011**).

II.14.2. Le modèle du pseudo deuxième ordre de Blanchard

Le modèle pseudo deuxième ordre suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. Le modèle est exprimé par:

$$(dQ_t/dt) = K_2 (Q_{eq} - Q_t)^2 \quad (\text{II-12})$$

K_2 est la constante de vitesse. Intégrant et appliquant les conditions limites $t=0$ et $Q_t=0$ à $t=t$ et $Q_{eq}=Q_t$ ce qui donne:

$$(1/Q_t) = \left(\frac{1}{K_2} \cdot Q_{eq}^2\right) + (t/Q_{eq}) \quad (\text{II-13})$$

Si le modèle est applicable aux données, une courbe de t/Q_t en fonction du temps devrait donner une droite. K_2 et un Q_{eq} théorique peuvent être obtenus à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente respectivement (**G.Rivard, 2011**).

II.14.3. Le modèle de Weber et Morris (diffusion intra particulaire)

L'adsorption est généralement une combinaison de diffusion de surface et de pores. La cinétique d'adsorption d'une molécule sur un solide dépend de plusieurs étapes :

1. La molécule doit diffuser dans la phase liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant qui se définit comme le transport externe.
2. Transport de l'adsorbant de la surface à l'intérieur des sites par diffusion interne.
3. Adsorption des sites actifs de l'adsorbant à la surface interne des pores.

Le taux d'adsorption est contrôlé par l'étape la plus lente, c'est-à-dire celle qui est limitant. La possibilité de diffusion particulaire comme étant l'étape limitant peut être déterminée par le modèle de Weber et Morris exprimé par:

$$Q_t = K_1 \cdot t^{0,5} \quad (\text{II-14})$$

Q_t est la quantité adsorbée au temps t (mg/g) et K_1 est la constante de vitesse de la diffusion intra particulaire ou de diffusion dans les pores. Ces courbes sont généralement initialement courbées dues à la diffusion de l'adsorbant à travers la solution à la surface externe de l'adsorbant ou la couche limite de diffusion, c'est-à-dire l'adhérence de surface. La portion suivante linéaire de la courbe indique la diffusion particulaire ou diffusion dans les pores. K_1 est obtenue à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe et est la constante de vitesse de la diffusion dans les pores; l'ordonnée à l'origine de la courbe indique l'épaisseur de la couche limite. Plus l'ordonnée à l'origine est grande, plus la contribution à l'adhérence de surface est grande dans l'étape limite de la vitesse (**G.Rivard, 2011**).

II.14.4.Modèle de Boyd

La troisième étape de la dynamique d'adsorption est supposée être très rapide et peut être considérée comme négligeable. À des fins de conception, il est nécessaire de faire la distinction entre la diffusion du film et la diffusion des particules des molécules d'adsorbant afin d'identifier l'étape la plus lente du processus d'adsorption. , l'équation cinétique de Boyd pourrait être appliquée, qui est exprimée comme suit:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt) \quad (\text{II-15})$$

Avec :

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (\text{II-16})$$

$$Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (\text{II-17})$$

q_t : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre en (mg /g).

Bt : La fonction mathématique de F .

Le tracé de Bt en fonction du temps t peut être utilisé pour tester la linéarité des valeurs expérimentales. L'étape la plus lente du processus d'adsorption est la diffusion

interne, si les parcelles sont linéaires et traversent l'origine (Suez, 2019) (**T.Gupta, 2017**).

II.14.5. Modèle d'Elovich

Le modèle cinétique Elovich peut être défini comme:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II-18})$$

Où α désigne le taux d'adsorption initial en mg / (g min) et β (g / mg) est la constante de désorption corrélée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption (**T.Gupta, 2017**).

II.15. Les paramètres thermodynamiques

L'énergie libre de Gibbs ΔG° , l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° , peuvent être déterminés selon les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K_c) \quad (\text{II-19})$$

$$\ln(K_c) = (-\Delta G^\circ / RT) = (-\Delta H^\circ / RT^\circ) + (\Delta S^\circ / R) \quad (\text{II-20})$$

K_c : une constante.

R : Constante universelle des gaz parfaits ; ce produit vaut exactement 8,314 462 618 153 24 J mol⁻¹ K⁻¹.

T : la température en kelvin K (**M.Lafond, 2015**).

ΔH : L'enthalpie en joule

ΔS : L'entropie en joule

ΔG : L'enthalpie libre

C'est la dernière et la plus mystérieuse des cinq grandeurs physiques (température, pression, volume, énergie interne, entropie) définissant l'état d'un système thermodynamique, c'est-à-dire d'un ensemble matériel délimité capable d'échanger de la chaleur et du travail avec le milieu extérieur (**Groupe Alcen, 2015**)

III.1.Méthodes de caractérisation des adsorbants

Plusieurs méthodes physico-chimiques existent pour la caractérisation des adsorbants. Nous citerons dans ce qui suit quelques-unes de ces méthodes.

III.1.1.Granulométrie à laser

C'est une technique qui sert à effectuer des mesures de granularité des produits (poudres, fillers, farines,...) ou des particules en suspension dans une solution.

Les mesures se font à travers un granulomètre à laser dont le principe repose sur l'analyse de la diffraction d'un faisceau laser modifié par les particules présentes dans l'eau. Il mesure la quantité de particules directement dans l'eau, et leur distribution en taille de 0.7 µm à 400 µm (F.Goglins, 2007).



Figure N°III-1 : La Granulométrie par Diffraction Laser.

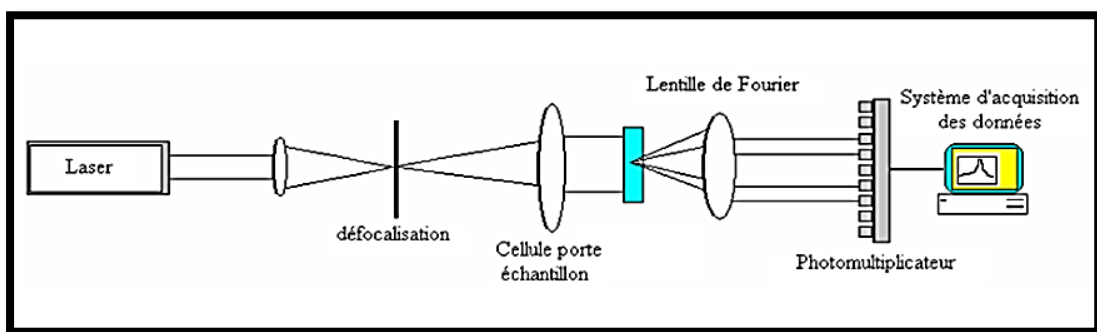


Figure N° III-2 : Schéma expliquant le principe de fonctionnement du granulomètre Laser.

Nous donnons comme exemple un graphique donnant la distribution granulométrique d'un adsorbant (charbon actif à base des coquilles d'amandes (Y.Sellamna, 2014-2015)) et son interprétation.

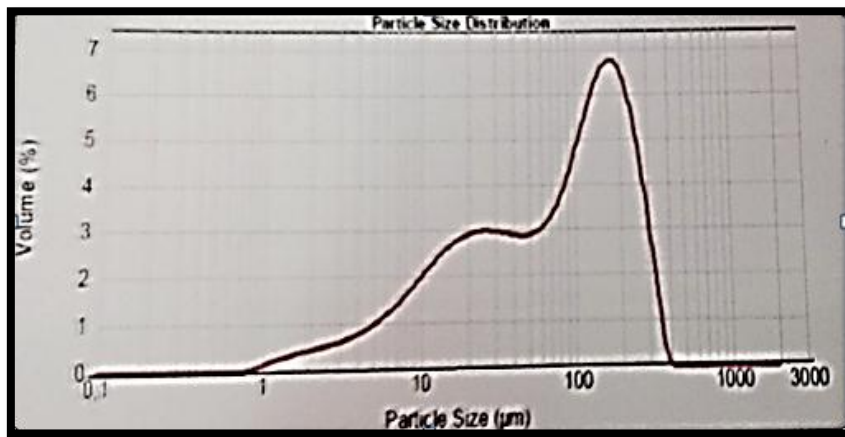


Figure N° III-3 : Distribution granulométrique de charbon actif avec les chlorures de zinc.

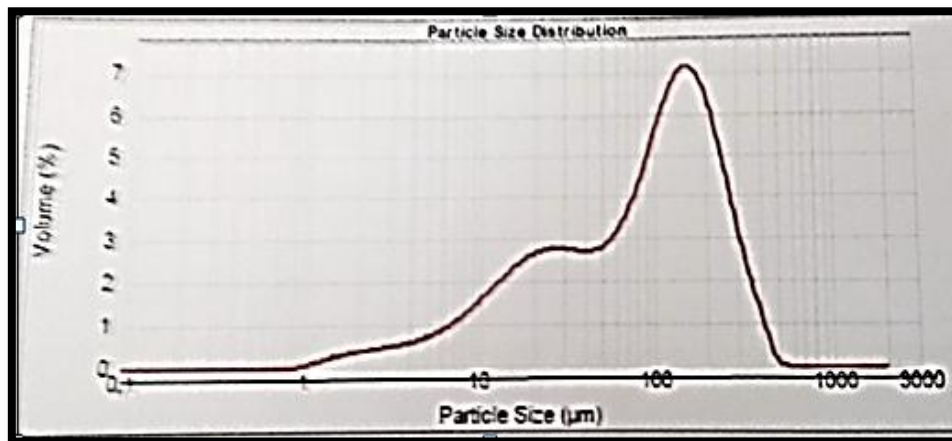


Figure N° III-4 : Distribution granulométrique de charbon actif avec l'acide phosphorique.

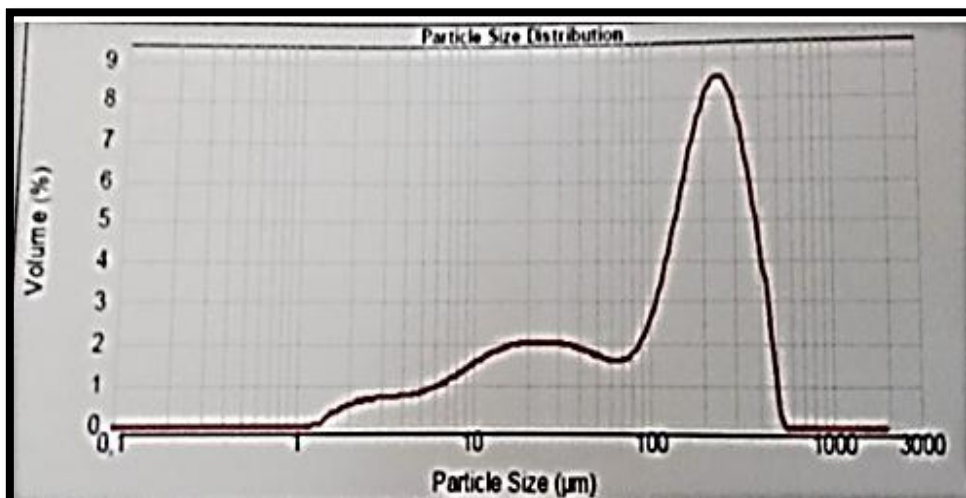


Figure N° III-5 : Distribution granulométrique de charbon actif.

Tableau N° III-1 : Résultat donnant le coefficient d'uniformité (Y.Sellamna, 2014-2015).

Coefficient	Charbon calciné	CA(H ₃ PO ₄)	CA(ZnCl ₂)
d'uniformité	28.32	15.71	24

La répartition granulométrique pour les différents charbons actifs ne semblent répondre à une répartition gaussienne claire, mais une courbe très aplatie à gauche et ramassée à droite avec un pic excentré, ce qui dénote d'une très grande concentration de particules inférieure au D₆₀ et montre qu'on dispose d'un coefficient d'uniformité très grand, ce qui est signe d'une surface spécifique très grande, favorisant la capacité d'adsorption (Y.Sellamna, 2014-2015).

III.1.2. Analyse infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse infrarouge est effectuée sur une poudre, un liquide ou un gaz à la lumière infrarouge. Elle est utilisée pour identifier les différents types de liaisons présentes dans les molécules organiques. Contrairement à de nombreuses analyses qui ne peuvent être appliquées sur l'ensemble des molécules existantes, l'immense majorité des molécules sont analysables par spectrophotométrie infrarouge. C'est un des outils les plus utilisés pour la caractérisation des molécules et une des méthodes les plus courantes dans l'industrie (Yann et al, 2018).

Quel que soit l'état (solide, liquide ou gazeux), les atomes d'une molécule ont une certaine mobilité les uns par rapport aux autres : ils sont dotés de mouvements de vibrations qui modifient légèrement et périodiquement la longueur et l'orientation des liaisons. Il existe différents types de déformation des liaisons. Par exemple, pour les molécules possédant minimum 3 atomes, voici les principales déformations:

- Étirement symétrique : les deux atomes "extérieurs" s'éloignent et se rapprochent simultanément de l'atome central.
- Étirement asymétrique : quand l'un des atomes "extérieurs" se rapproche, l'autre s'éloigne de l'atome central.
- Cisaillement : les atomes "extérieurs" se rapprochent et s'éloignent l'un de l'autre dans le plan de la molécule.
- Torsion : un des atomes "extérieurs" se déplace d'avant en arrière du plan des molécules, tandis que l'autre effectue le chemin inverse.

Les molécules organiques peuvent absorber des rayonnements infrarouges qui modifient l'état de vibration de leurs liaisons. La longueur d'onde de l'absorption de ces rayonnements dépend principalement de la nature des atomes liés, de la nature de la déformation et du type de liaison (simple, double ou triple), mais aussi des liaisons voisines et du solvant utilisé. La loi de Beer-Lambert est toujours valable dans la région de l'infrarouge, cette méthode est donc également quantitative (Yann et al, 2018).

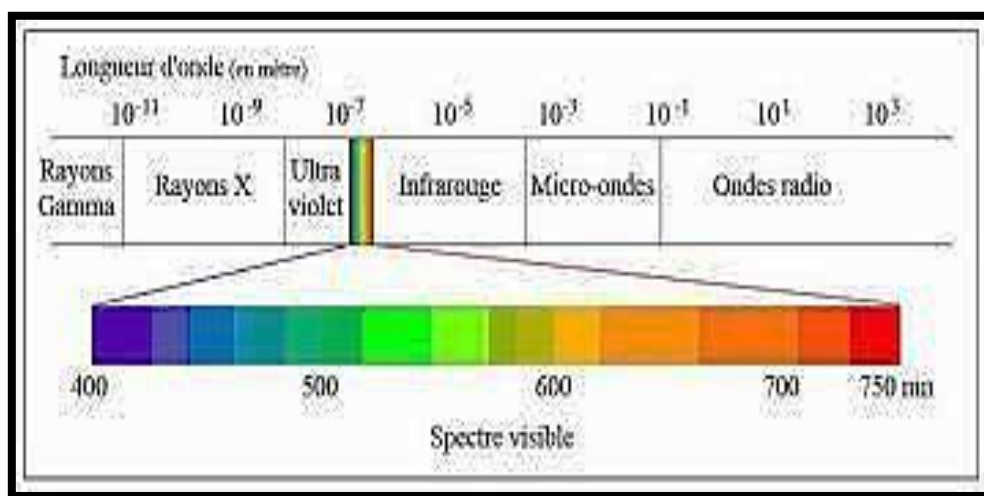


Figure N°III-6 : Les rayons infrarouges.

L'analyse spectroscopique par infrarouge permet de mettre en évidence les groupements chimiques présents dans un matériau donné.

Citons l'exemple de l'analyse des coquilles d'amandes par spectroscopie-infrarouge IR. (Groupe Maxicours, 2020) :

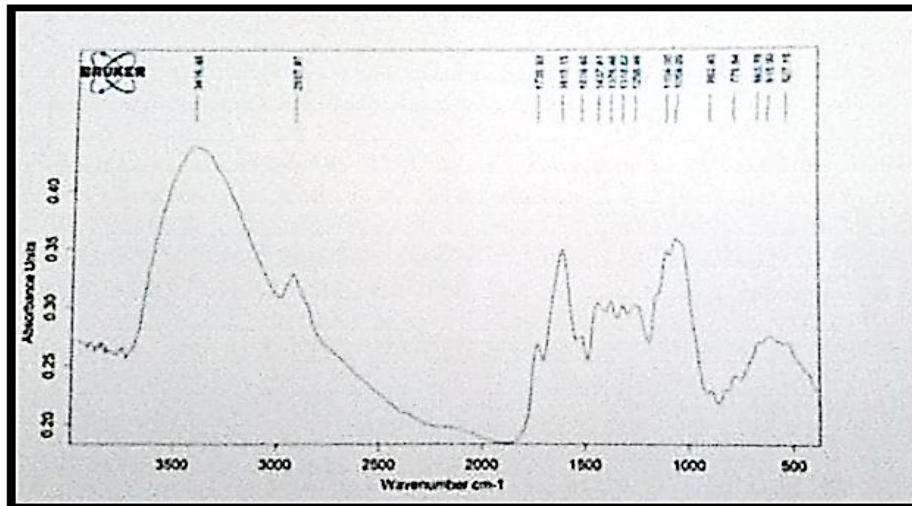


Figure N°III-7 : Le spectre IR des coquilles d'amandes (Groupe Maxicours, 2020).

L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'adsorption qui se présentent comme suit :

- La bande 3416.98 cm^{-1} est attribuée à la liaison d'OH dans la vapeur d'eau disparition d'OH à cause de la carbonisation.
- La bande ($2927.87 - 2924.73$) cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation des C-H aliphatiques, dans les groupes aromatiques.
- La bande située a ($1738.44-1735.93$) cm^{-1} correspond l'élongation de la liaison C=O attribuée aux aldéhydes ou aux acides saturés.
- La bande d'adsorption observée à ($1615.15-161.57$) cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C=C des cycles aromatiques.
- La bande située a ($1519.40-1513.03$) cm^{-1} associée aux vibrations valence des liaisons C=N.
- La bande d'adsorption située à 1430.75 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison C-O-H caractéristique des acides carboxyliques.
- La bande ($1000-1350$) cm^{-1} est assignée aux vibrations des liaisons (Espace_réservé1).

III.1.3.La microscopie électronique à balayage

C'est une technique qui permet de visualiser des objets en relief en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour scanning electron microscopy). Ce dernier utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque

la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief. La préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage). L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet.

Grâce au microscope électronique à balayage, il est possible de voir la surface d'objets, de bactéries, de matériaux... La grande profondeur de champ est un atout de ce microscope. La résolution (1 nanomètre) est en revanche moins bonne que celle du microscope électronique en transmission (0,1 nanomètre) (**Groupe Made In Futura, 2001-2020**).

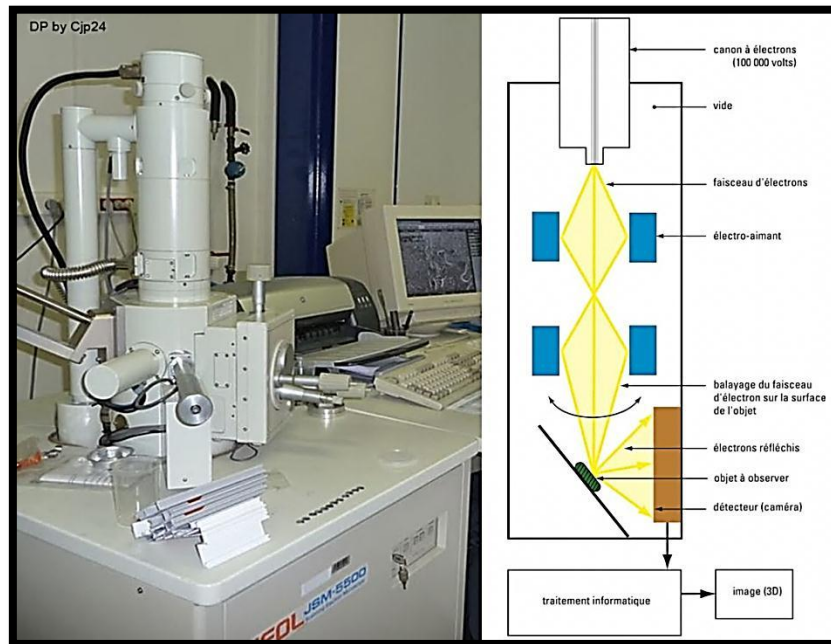


Figure N°III-8 : Microscope Electronique à Balayage (MEB).

L'examen par MEB a pour but d'illustrer la porosité, surtout celle créée par l'activation.

Nous donnons un exemple photomicrographie MEB d'un adsorbant (coquille d'amande). La porosité permet d'augmenter la surface spécifique du charbon et en conséquence le nombre de sites actifs sur lesquels peuvent se fixer éventuellement les molécules du bleu méthylène représentant l'adsorbat.

Les observations obtenues par le MEB montrent que l'opération d'activation joue un rôle très important dans l'augmentation de la porosité, aussi bien pour le CA(H₃PO₄) que celui traité par ZnCl₂.

La porosité permet d'augmenter la surface spécifique du charbon car le nombre de sites actifs sur lesquels peuvent se fixer éventuellement les molécules du bleu de méthylène est élevé. Le grand nombre de la porosité implique une augmentation de la surface spécifique donc le nombre de sites actifs est élevé.

III.1.4. La spectrométrie de fluorescence X (SFX)

C'est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide. Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du béryllium (Be) à l'uranium (U) dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100%, avec des résultats précis et surtout reproductibles.

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique (V.T.Merle, 2014).

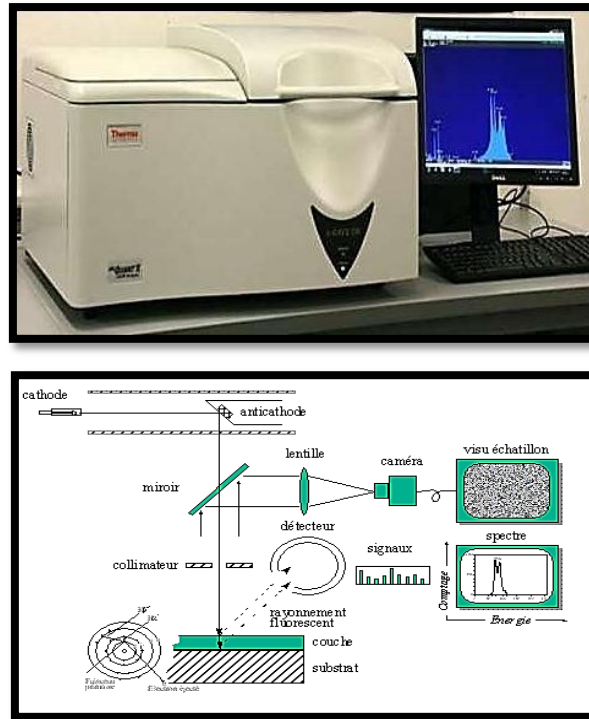


Figure N°III-12 : Spectromètre de fluorescence X.

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse élémentaire, donc permet de déterminer les concentrations en éléments purs. Cependant, les éléments sont souvent présents sous la forme de composés (molécules, cristaux polyatomiques) dans le matériau initial. Il peut donc être souhaitable de présenter des pourcentages de composés plutôt que d'éléments. On exprime par exemple souvent des concentrations en oxyde, en particulier en géochimie ou pour les ciments. La concentration en composés est calculée, en général par le logiciel d'analyse, à partir des concentrations en éléments et des formules chimiques. Si l'élément n'est pas présent sous la forme indiquée, alors l'expression en composé est fautive, bien que l'analyse soit juste (M.Awkal, 2016).

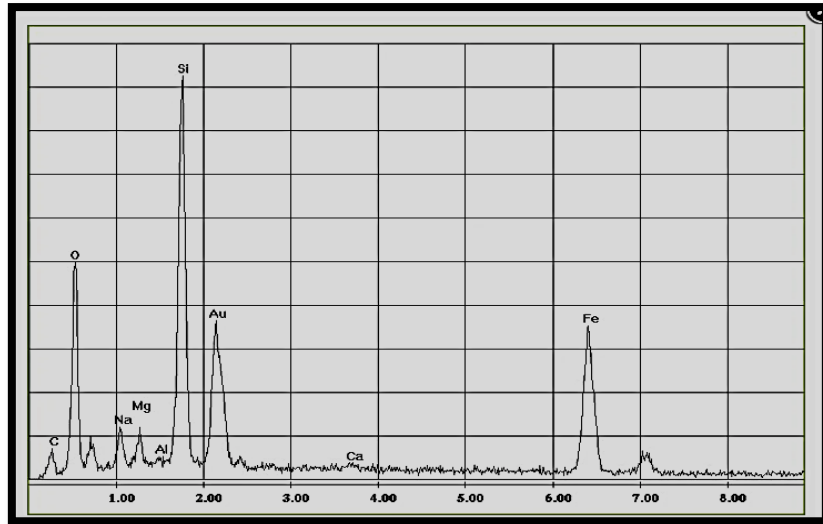


Figure N° III-13: Spectre typique de fluorescence X par dispersion d'énergie de crocidolite (**Groupe CRB, 2013**).

III.1.4.1. La diffractométrie des rayons X

C'est une technique d'analyse chimique fondée sur le phénomène de diffraction des rayons X sur la matière cristalline (minéraux, métaux...). Un faisceau monochromatique de rayons X est envoyé sur l'échantillon à analyser (**Groupe Maxicours, 2020**). Ce faisceau va être dispersé (ou diffracté) par cet échantillon dans certaines directions privilégiées de l'espace, c'est-à-dire à certains angles bien spécifiques (angles de Bragg). A partir de la mesure de ces angles de diffraction et de l'intensité des rayons diffractés, il est possible d'en déduire l'arrangement des atomes dans l'espace constituant le cristal analysé et sa nature (**G.Bouardham, 2004**).

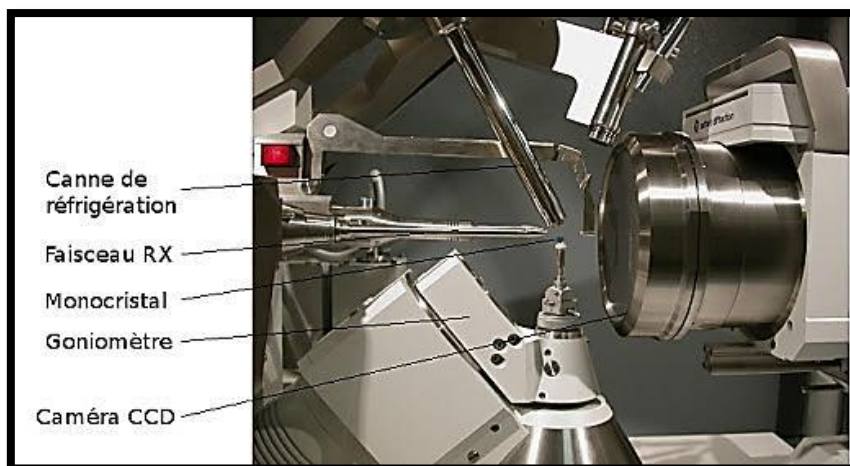


Figure N° III-14 : Diffraction des rayons X.

On présente ici un exemple de la diffraction X sur poudre:

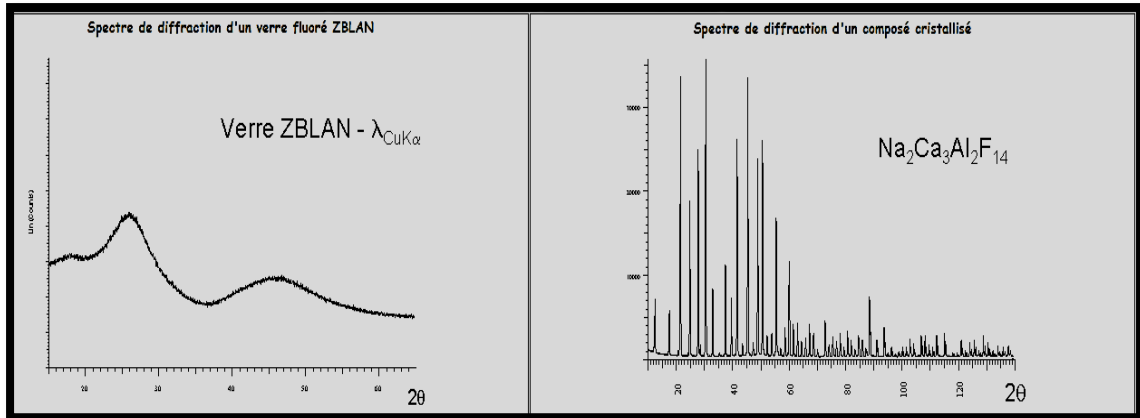


Figure N°III-15 : Spectre de diffraction d'un verre fluoré ZBLAN et Spectre de diffraction d'un composé cristallisé (P. C. Jacoboni, 2011).

Le spectre révèle l'absence de raies discrètes de diffraction sur le spectre du verre (en fait les larges bosses visibles sont créés par des distributions de raies liées au désordre dans le solide). Cette situation est évidemment très différente de celle rencontrée dans un solide périodique comme $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ dont le spectre de diffraction est particulièrement fourni en raies discrètes et fines (ce composé est d'ailleurs utilisé comme étalon en diffraction X) (P. C. Jacoboni, 2011).

III.1.5. Analyse BET de surface

La surface spécifique d'un matériau désigne sa superficie réelle par opposition à sa surface apparente. Elle représente la surface totale par unité de masse et est exprimée en m^2/g .

Les différentes méthodes permettant de mesurer la surface spécifique peuvent se classer en trois catégories :

- les méthodes d'adsorption de gaz (mesure du nombre de molécules de gaz adsorbées en une ou plusieurs couches sur le solide),
- les méthodes d'adsorption en phase liquide (acides gras, colorants, ...)
- les méthodes physiques (rayons X, radioactivité, chaleur d'adsorption, ...) (Groupe Filab, 2018).

La détermination des surfaces spécifiques BET représente une tâche majeure pour la caractérisation des solides poreux et finement dispersés. L'adsorption de gaz est la méthode la plus appropriée pour mesurer la surface spécifique BET. Si un gaz entre en contact avec un matériau solide, une partie des molécules de gaz dosées est adsorbée sur la surface de ce matériau (J. Goupy, 2006).

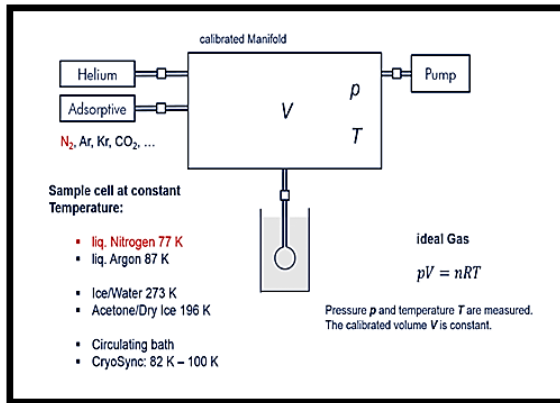


Figure N°III-16 : Analyse BET de surface.

Figure N°III-17 : Machine de BET.

La quantité de gaz adsorbé dépend de la pression du gaz, de la température, du type de gaz et de la taille de la surface. Après avoir choisi le gaz de mesure et la température, la surface spécifique d'un matériau solide peut être calculé de manière fiable et comparable à partir de l'isotherme d'adsorption (**Groupe Ribori, 2015**).

Cet exemple porte sur trois poudres, à savoir : alumine (Al_2O_3), oxyde de Titane(TiO_2) et MCMB (MesoCarbon MicroBeads) pour lesquelles L. Leguary effectue la :

- Mesure de la surface spécifique.
- Détermination de diamètre équivalent.
- Analyse d'image.

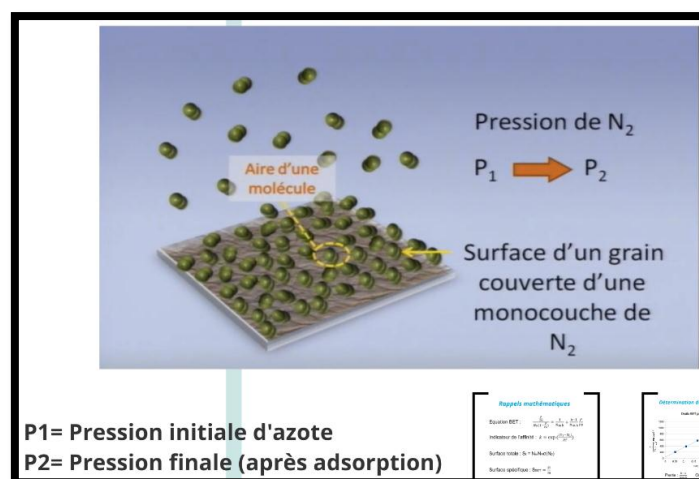


Figure N°III-18 : Méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller).

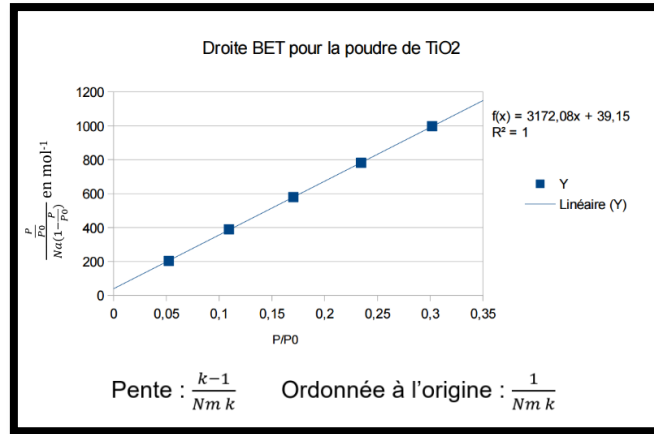


Figure N°III-19 : Détermination de la surface spécifique, la droite BET pour la poudre de TiO₂.

Les résultats expérimentaux obtenus pour cet exemple sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau N°III-2 : La surface totale, surface BET et diamètre BET des trois poudres Alumine (Al₂O₃), oxyde de Titane(TiO₂) et MCMB.

	S _t (m ²)	S _{BET} (m ² /g)	d _{BET} (nm)
Al ₂ O ₃	33.6	180.9	8.4
TiO ₂	30.5	168.5	8.42
MCMB	8.6	29.6	90.7

Avec la formule du volume et de la surface d’une sphère, le d_{BET} est déduit de la formule suivante :

$$d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} * \rho} \tag{III-1}$$

ρ: la masse volumique en (g/m³).

Plus la surface spécifique est grande, plus le diamètre équivalent est petit.

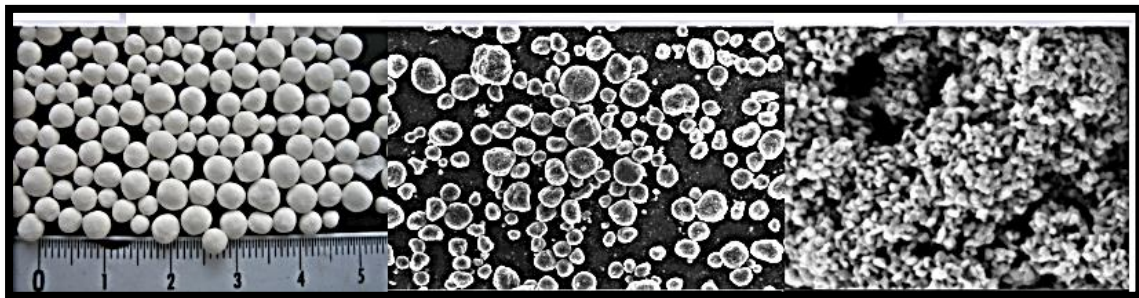


Figure N°III-20 : La surface spécifique des trois poudres alumine (Al₂O₃), oxyde de Titane(TiO₂) et MCMB (MesoCarbon MicroBeads).

On définit grâce à ces images le diamètre moyen d'un grain appelé diamètre apparent (L. Leguary, 2017).

Tableau N°III-3 : Tableau de comparaison des diamètres BET pour les trois poudres.

	$d_{app}(nm)$	$d_{BET}(nm)$	d_{app}/d_{BET}
Al_2O_3	$3.5 \cdot 10^6$	8.4	$4.1 \cdot 10^5$
MCMB	$2.3 \cdot 10^4$	90.7	$2.5 \cdot 10^2$
TiO_2	$2.7 \cdot 10^1$	8.42	3.2

Le diamètre apparent est beaucoup plus élevé que le diamètre BET : la porosité n'est pas prise en compte.

III.1.6. Porosimétrie à mercure

La porosimétrie au mercure permet de mesurer la distribution des volumes de pores d'un échantillon de sol ou de roche par l'intermédiaire du diamètre d'entrée de ces pores. Elle permet d'avoir accès à la distribution de taille des pores.

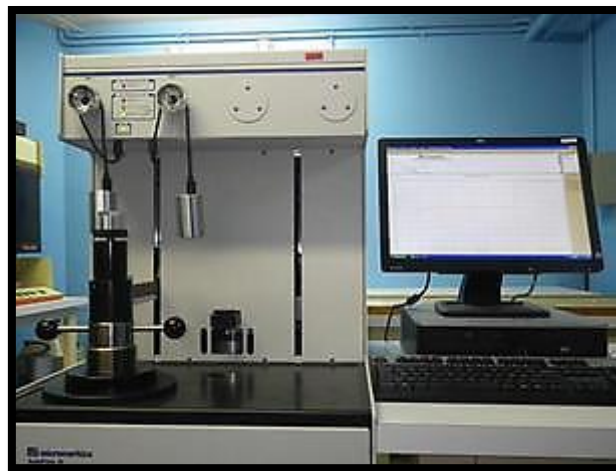


Figure N°III-21 : Porosimétrie à mercure.

Le principe de la porosimétrie à mercure consiste à injecter sous pression un liquide non mouillant, le mercure, dans le réseau poreux de l'échantillon sous vide. Le mercure pénètre dans des pores de diamètre d'entrée d'autant plus petits que la pression exercée est élevée, selon la loi de Laplace (Groupe Ur Sols, 2013).

III.2. Les méthodes de caractérisation des adsorbats « métaux lourds »**III.2.1. L'absorption atomique**

C'est un phénomène physique qui correspond à l'absorption de la lumière par les atomes libres d'un élément à une longueur d'onde spécifique pour cet élément. En chimie analytique, la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique de spectroscopie atomique dont le but est d'analyser quantitativement environ 70 éléments. Elle sert à déterminer la concentration des éléments métalliques (métaux alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition).

III.2.1.1. Les métaux alcalins

Les métaux alcalins sont les éléments chimiques de première colonne du tableau périodique (Li : lithium, Na : sodium, K : potassium, Rb : rubidium, Cs : césium, Fr : francium).

III.2.1.2. Les alcalino-terreux

Les alcalino-terreux sont les six éléments chimiques du 2^{ème} groupe du tableau périodique : Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr).

III.2.1.3. Les métaux de transition

Ceux-ci sont atomisés à l'aide d'une flamme alimentée d'un mélange de gaz ou d'un four électromagnétique.

L'absorption est utilisée généralement pour faire un dosage, l'élément est connu, on détermine une concentration. L'analyse se base sur l'absorption des photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions sauf dans le cas des hydrures, une préparation est donc souvent nécessaire : dissolution d'un alliage (la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs métaux par fusion) par exemple (C. Jouenne, 1964).

Le principe de cette technique est comme suit : la solution contenant les ions à doser est aspirée à débit constant dans un nébuliseur pneumatique. Elle est ainsi envoyée sous forme d'un brouillard dans une flamme (acétylène/air). Les ions en solution vont passer à l'état d'atome (atomisation) si la température de la flamme est suffisante. Dans certains cas, cette étape est difficile. On envoie sur la flamme un rayonnement de longueur d'onde spécifique de l'atome à analyser.

- Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée

- Un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse : signal est traité et la quantité d'analyte dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée.
- L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert.
- Si plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon à une longueur d'onde fixée.
- Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter (S.Ghoumrassi, 2017).

Le dispositif expérimental de l'absorption atomique est composé d'une source de lumière, d'un atomiseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition (H.Namoune et al, 2014).



Figure N°III-22: L'appareil de l'absorption atomique.

III.2.2.Générateur d'atomes

Il s'agit donc d'obtenir des atomes à l'état fondamental, de relier l'absorption causée par ces atomes à leur nombre et ensuite ce nombre à leur concentration dans la solution à doser. Pour obtenir des atomes libres, deux méthodes sont possibles suivant les éléments que l'on a doser. Pour accéder à des atomes libres, il existe plusieurs moyens suivant l'état du produit, mais il faudra de toute façon en détruire une partie et il faudra de plus que le nombre d'atomes obtenus soit représentatif de leur proportion dans le produit pour pouvoir rendre un résultat quantitatif (M.A. Slassi, 2002).

Il y'a deux procédés dans l'absorption atomiques sont les suivants :

III.2.3.Procédé de flamme

Un atomiseur de flamme est constitué d'un nébuliseur pneumatique qui transforme l'échantillon en un brouillard, ou aérosol. Celui-ci est ensuite injecté dans un bruleur. Dans la flamme, la majeure partie des atomes présents se trouve à l'état fondamental (c'est-à-dire non excité). Dans cet état fondamental les atomes sont capables d'absorber sélectivement certaines radiations, la fraction absorbée étant liée à la concentration de la flamme en atomes, donc à la concentration en élément dans le liquide aspiré. Il faut signaler que la flamme n'a pas besoin d'être très chaude. Son rôle n'est pas d'exciter les éléments, mais seulement de fournir le milieu absorbant, une population d'atomes. On utilise généralement une flamme d'énergie moyenne Air / Acétylène, par exemple, suffisante pour donner des atomes neutres et pas trop d'atomes excités. la flamme doit évidemment être stable.

III.2.4.Procédé du four graphite

Des dispositifs sans flamme et sans nébuliseurs permettent de s'affranchir des problèmes liés à la mise en solution de certains échantillons. Le plus classique est un four graphite (système de Masmann) dont l'élément chauffant est constitué d'un barreau (ou tube) en graphite pur de 3-4 mm de diamètre, orienté parallèlement à l'axe optique, avec une cuvette centrale destinée à recevoir quelques mg ou μl d'échantillon. Le graphite fait office de résistance ohmique lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel de quelques volts. Pour une tension de 8V, par exemple, et une intensité de 400A, la résistance permet d'atteindre environ 3000 K. Ces montages sont entourés d'une double gaine pour faire circuler un gaz inerte qui protège les éléments de l'oxydation, et pour faire circuler de l'eau pour refroidir l'ensemble. Pour éviter toute perte par projections, la température est montée graduellement, pour sécher, éliminer de façon thermique les composants associés pouvant gêner la mesure, puis calciner et enfin atomiser l'échantillon. La puissance thermique disponible permet de porter l'échantillon à l'état de gaz atomique dans l'étape finale en 3 ou 4 secondes, de manière reproductible. L'avantage de la technique sans flamme dans un four graphite réside, par exemple, dans la possibilité décrite ci-dessus d'éliminer des composés gênants au cours de la montée en température et dans la concentration de la vapeur d'atomes. Le parcours lumineux est nettement plus court que dans la flamme, mais dans le four on évite la dilution de cette vapeur par le solvant (A.Slygin, 1935).

III.2.5.Méthode de traitement des échantillons pour l'analyse

Le traitement de l'échantillon avant l'analyse est très importante. Car le mode de condition de traitement des échantillons influe systématiquement sur les résultats ; un soin particulier doit être accordé. Dans ce qui suit, on s'étalera sur le principe de traitement des différents échantillons. L'échantillon soumis à l'analyse par absorption atomique doit suivre les différentes opérations suivantes :

-Séchage : le but est d'éliminer la quantité d'eau contenue dans notre échantillon.

-Calcination à 550°C : le but est d'évaporer CO₂ et H₂O, ainsi que la matière organique à haute température.

-Fusion et mise en solution : La fusion permet la solubilisation des différents constituants chimiques contenus dans notre échantillon.

-Etalonnage :

*** Etalons** :

La précision d'analyse spectrale par absorption atomique dépend beaucoup de la préparation des étalons. Les étalons idéaux ne diffèrent que de la teneur des éléments à doser par rapport aux échantillons, les exigences présentées aux étalons sont:

- La composition qualitative de l'étalon et de l'échantillon doit être identique.
- La concentration des éléments à doser dans les étalons varie dans un domaine plus vaste que dans l'échantillon.
- La technique de préparation et les propriétés physico-chimiques de l'étalon et de l'échantillon sont les même.

*** La préparation des étalons** :

A partir d'une solution étalon mère contenant l'élément à analyser, on prépare d'autres solutions filles par dilution. Généralement, pour tracer la courbe d'étalonnage, on prend plusieurs solutions étalons avec les valeurs de concentrations différentes, on mesure leurs absorbance par le spectromètre et puis on trace la courbe d'étalonnage.

Comme pour toutes les méthodes quantitatives, on établit une courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration connue des solutions étalons. On doit obtenir une droite $A=f(C)$ passant par l'origine.

Enfin à partir de l'absorbance de l'échantillon pour la longueur d'onde associée à un élément absorbant et la courbe d'étalonnage, on calcule sa concentration (S.Ghoumrassi, 2017).

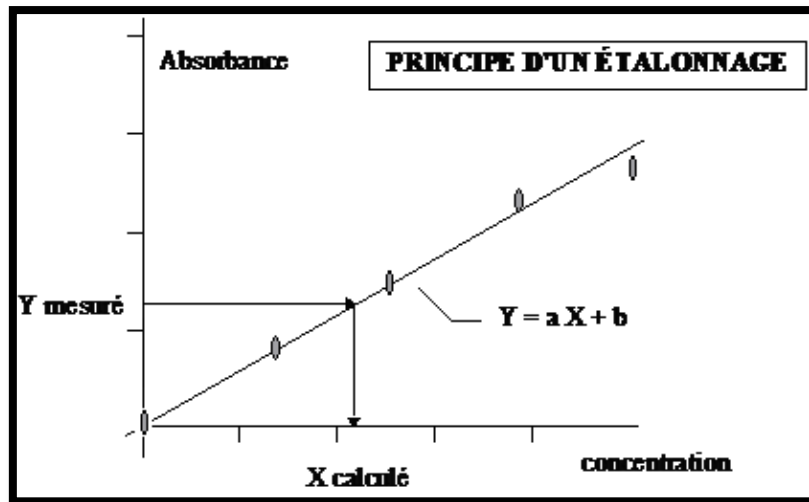


Figure N° III-23: La courbe d'étalonnage.

Dans cette partie du chapitre nous allons passer en revue les travaux antérieurs qui ont été réalisés sur les coquilles d'amandes comme adsorbant et la méthodologie à suivre pour la partie pratique.

IV.1. Première synthèse des travaux antérieurs

Selon les données bibliographiques, une étude a été citée en 2014-2015 concernant les coquilles d'amandes utilisées comme adsorbant. Elle concerne les travaux de M. Trachi et al (**M.Trachi, 2014**) qui portent sur l'adsorption de colorant bleu de méthylène par les coquilles d'amandes.

IV.1.1. Résumé de ces travaux

La BASH étudiée est collectée en juillet 2010 dans les monts de la région de Sétif, au nord-est de l'Algérie. Il s'agit de déchets de fruits issus d'amandiers qui poussent spontanément mais ne bénéficient d'aucune valorisation, à part quelques tentatives limitées d'extraction de l'huile à partir de l'amande.

La synthèse résume la préparation et la caractérisation d'un charbon actif (CA) à partir des coquilles d'amandes amères (*Prunus amygdalus*) (BASH), fruit qui pousse spontanément dans la région de Sétif (Nord-Est Algérien).

L'objectif de cette étude est d'élucider la faisabilité de l'activation chimique des BASH comme voie d'obtention de deux types de CA.

Les deux CA sont obtenus à partir des BASH par activation acide (CAa) et basique (CAb). Les produits finaux sont caractérisés par différentes analyses physico-chimiques : angle de repos, taux de cendres, analyse thermique, etc. Dans le cas du CAa, la modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène (BM) est aussi abordée.

IV.1.2. Résultats obtenus

Les résultats obtenus par M. Trachi et al. ont montré que :

Le mode d'activation semble influencer inégalement sur les différentes caractéristiques physico-chimiques des deux charbons actifs obtenus. La cinétique d'adsorption du BM par le CAa est correctement décrite par le modèle pseudo second ordre ($R^2 = 0,999$). Concernant la modélisation de l'isotherme d'adsorption, parmi les trois modèles testés, celui de Freundlich s'avère le plus adéquat pour rendre compte des données expérimentales : $R^2 = 0,898$, erreur relative moyenne (mean relative error, MRE) = 38,638 et la racine carrée de l'erreur moyenne (root mean square error,

RMSE = 1,039). D'autre part, la coquille activée montre une capacité intéressante d'adsorption du BM, estimée à 99,05 %.

IV.1.3. Conclusion de la première synthèse

Il ressort des travaux de M.Trachi et al. Portant sur (Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère) que :

Il est possible d'obtenir à partir des coquilles d'amandes amères (sauvages), un charbon activé par voies chimiques alcaline (en utilisant KOH) ou acide (en utilisant H₃PO₄) et sans recours au procédé de carbonisation. En plus, le charbon final se caractérise par des propriétés physico-chimiques globalement comparables aux charbons classiques issus d'autres types de biomatériaux. L'adsorption correspondante est de type hétérogène.

En conséquence, une telle valorisation des amandes amères qui restent une biomasse disponible et sous-utilisée est de nature à susciter un intérêt auprès des différents secteurs industriels, ce qui peut contribuer à la sauvegarde de la biodiversité.

Les résultats obtenus démontrent la possibilité de valorisation des coquilles d'amandes amères sous forme de CA avec ce que tout cela implique comme impacts socio-économiques positifs sur la région et même au-delà.

IV.2. Deuxième synthèse des travaux antérieurs

Selon les données bibliographiques, une autre étude a été citée en 2014-2015 concernant les coquilles d'amandes utilisées comme adsorbant. Elle concerne les travaux d'Y. Sellamna et A.Taleb (**Y.Sellamna, 2014-2015**) qui portent sur l'adsorption du colorant bleu de méthylène par les coquilles d'amandes.

IV.2.1. Résumé de ces travaux

L'objectif de l'étude était de produire un charbon actif qui pouvait être utilisé pour l'élimination des colorants par adsorption à partir d'une matière première (coquilles d'amande). Les étapes d'obtention du charbon actif ont été comme suit : préparation préliminaire de la matière première (lavage à l'eau, rinçage à l'eau distillée, séchage à 105°C pendant 24h, broyage et tamisage), carbonisation à 550°C pendant 2h, activation chimique par ZnCl₂ et H₃PO₄.

Après la carbonisation, l'auteur a obtenu deux types de charbons actifs : charbon granulé et charbon en poudres qui ont été activés par deux agents d'activation : H₃PO₄ et ZnCl₂. Les essais d'adsorption sur les quatre types de charbons actifs obtenus ont été réalisés en prenant le bleu méthylène comme adsorbat et en étudiant l'influence de

temps de contact et la température ainsi que la vitesse d'agitation sur l'adsorption. Les isothermes d'adsorption ont été également établies.

IV.2.2. Résultats obtenus

Les résultats obtenus par Y. Sellamna et A. Taleb ont montré ce qui suit :

- Influence de l'agent d'activation et du temps de contact sur le rendement d'adsorption :

Le $ZnCl_2$ est moins rapide comme agent d'activation que le H_3PO_4 à cause de la macroporosité. Si le temps de contact est trop court, tous les sites du charbon n'ont pas le temps de se charger. Mais après un certain temps, tous les sites sont saturés et le charbon n'interagit plus avec les molécules présentes dans l'eau. Le rendement d'adsorption (taux d'élimination) est de l'ordre 94.88% au bout de 50min de contact, ce qui a permis de conclure que l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon granulé activé avec H_3PO_4 est très satisfaisante.

- Influence de température :

Les résultats expérimentaux obtenus ont prouvé que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquide et solide. L'apport de chauffage joue un rôle important dans la cinétique de rétention du bleu de méthylène.

- Influence de vitesse d'agitation :

- Pour le H_3PO_4 : La meilleure vitesse est 200 tr/min, elle permet une bonne agitation sans provoquer des chocs électriques. Les vitesses allant de 300 à 500 tr/min sont des vitesses qui défavorisent l'adsorption car les chocs sont élastiques.

- Pour le $ZnCl_2$: L'adsorption est meilleure par rapport à H_3PO_4 , elle est très rapide et beaucoup plus importante et elle est due principalement due à des fonctions de surface. Plus grande est la vitesse meilleure est l'adsorption c'est une chimisorption. le modèle d'adsorption obtenu obéit à l'adsorption du type S : adsorption multicouche.

IV.2.3. Conclusion de la deuxième synthèse

Il ressort des travaux de Y. Sellamna et A. Taleb portant sur (Caractérisation d'un charbon actif obtenu à partir des déchets d'amande) que :

Le charbon valorisé à partir des déchets d'amandes présente des caractéristiques certaines pour être utilisés comme adsorbant, des caractéristiques physico-chimiques tels que la porosité, la densité, la surface spécifique, la répartition de la porosité... etc.

Il a été observé dans les expériences que les échantillons activés avec l'acide phosphorique pour la poudre et le grain présentaient une affinité et une capacité d'adsorption plus élevée au bleu de méthylène par rapport au chlorure de zinc.

Par ailleurs les isothermes d'adsorption du charbon actif valorisé activé par H_3PO_4 , qui semble être l'adsorbant le plus performant sont simulées très correctement par le modèle linéaire de Freundlich avec une valeur du coefficient de corrélation $R^2 > 0.962$ et affirment une adsorption monocouche et homogène. Les paramètres thermodynamiques ont révélé que le processus de rétention pourrait être endothermique ($\Delta H > 0$) et conduirait dans ces conditions à une chimisorption.

IV.3.Méthodologie

IV.3.1.Adsorbant choisi : Les coquilles d'amandes

IV.3.1.1.L'origine des amandes

Depuis la nuit des temps, les amandes sont appréciées dans le monde entier pour leur goût exquis, ainsi que pour leur haute teneur en énergie, ce qui en fait un aliment très bénéfique pour notre corps. Sa teneur élevée en graisses saines, fibres et protéines en fait un nutriment idéal (S.L. M.Gamito Hnos, 2018). L'amande est un fruit à coque. Elle renferme une graine, elle-aussi appelée amande, dont la chair sèche en mûrissant. Certaines variétés d'amandes sont comestibles et utilisées dans différentes préparations culinaires. Particulièrement nutritives, les amandes renferment des lipides, des protéines, des vitamines et des minéraux. L'huile végétale d'amande est principalement employée pour les soins du visage, du corps et des cheveux. Cette huile présente des propriétés adoucissantes, assouplissantes, apaisantes et fortifiantes (M. Borrel, 2012).



Figure N°IV-1 : Les amandes.

IV.3.1.2. Les coquilles d'amandes

Les coquilles d'amandes sont de nature lignocellulosique formant l'endocarpe épais du fruit d'amandier et qui présente plus de 50% du poids total de la graine. Elle constitue, par ce pourcentage une quantité importante de déchets nécessitant d'être réduite en l'exploitant, par exemple comme matière première utilisée pour la préparation des charbons actifs (**G.Alberto, 2005**).



Figure N° IV-2 : Les coquilles d'amandes à l'état brut.

IV.3.2. Préparation de l'adsorbant (charbon actif à partir des coquilles d'amandes)

IV.3.2.1. Protocole opératoire

Les coquilles d'amandes sont utilisées pour produire du charbon actif utilisé comme adsorbant pour l'élimination des métaux lourds. Les charbons actifs sont produits à partir de précurseurs organiques riches en carbone, principalement des matériaux ligno-cellulosiques (bois, noyaux de fruits, coquilles de noix...) ou minéraux (tourbe, houille, lignite...). La procédure expérimentale est comme suit :

- Lavage des coquilles d'amandes.
- Séchage à l'étuve à 105C° pendant 24 heures.
- Broyage.
- Et tamisage afin d'obtenir une poudre de granulométrie 0,4 et des granulés de diamètre 2 mm.

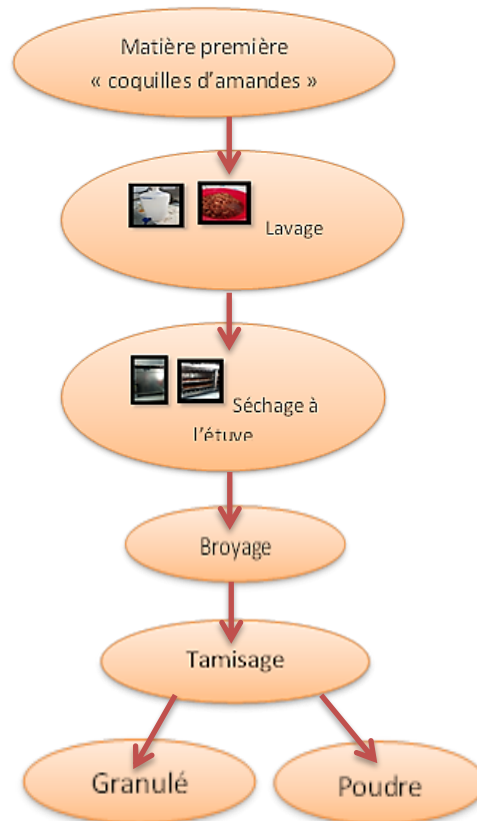


Figure N°IV-3 : Procédure préliminaire de fabrication du charbon actif à partir des coquilles d'amandes.

IV.3.3.Les méthodes d'activation

La préparation de charbons actifs peut être réalisée selon deux procédés distincts : l'activation physique ou thermique et l'activation chimique.

IV.3.3.1.Activation physique

La préparation de charbons actifs par des procédés dits physiques se déroule en deux étapes : la pyrolyse, ou carbonisation du précurseur, suivie d'une gazéification contrôlée. La carbonisation induit le dégagement des espèces provenant de la dégradation et la production d'un résidu solide riche en carbone, caractérisé par une structure poreuse rudimentaire. Les paramètres de la carbonisation, comme la vitesse

de chauffe, la température finale et la durée, permettent de contrôler le résultat. Pour améliorer les caractéristiques texturales du carbonisât, il est nécessaire de le soumettre ensuite à une étape d'activation. Celle-ci consiste à ouvrir la porosité initiale par gazéification contrôlée via de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone ou un mélange des deux (**Groupe Infopro, 2015**).

IV.3.3.2.Activation chimique

Lorsqu'on a recourt à l'activation chimique, le précurseur est préalablement broyé, puis imprégné avec une solution concentrée d'un agent chimique. Il est ensuite chauffé entre 400 et 800 °C, avant d'être rincé pour éliminer l'agent chimique en excès (**Groupe Infopro, 2015**).

IV.3.4. Conditions opératoires

- La concentration des solutions en ions chrome, plomb est de 20 mg/L.
- La masse est de 0.5g de charbon actif ;
- La température $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$;
- La vitesse d'agitation variée de 200,300, 400,500 (tr/min).

IV.3.5.Les paramètres à étudier

Les paramètres à étudier dans notre travail sont :

- Le taux d'humidité,
- La densité,
- Le temps de contact,
- La masse du charbon actif,
- La température,
- Le pH de la solution,
- Le rendement de processus.

IV. 3.6.Classification et modélisation des isothermes

La classification des isothermes d'adsorption sera selon quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante).

La modélisation des isothermes doit être décrite par :

- isotherme de Langmuir,
- isotherme de Freundlich,
- isotherme de Brunauer, Emmett et Teller,
- isotherme de Temkin.

La cinétique d'adsorption doit être décrite par :

- le modèle de pseudo premier ordre,
- le modèle de pseudo deuxième ordre,
- le modèle de Weber et Morris,
- Modèle de Boyd,
- Modèle d'Elovich.

VI.3.7. Les paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques à déterminer sont l'énergie libre de Gibbs ΔG° , l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° .

A l'heure où les pays du monde sont conscients de la nécessité de la protection de l'environnement, beaucoup de travaux sont mis en œuvre pour trouver des solutions économiquement, socialement et écologiquement rentables.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte, protection et gestion durable de l'environnement, d'une part parce qu'elle prétend dépolluer des eaux contaminées et d'autre part parce qu'elle permet de valoriser un déchet abondamment disponible dans notre pays.

Cette étude avait comme principal objectif de tester la capacité et l'efficacité d'un bio-adsorbant, les coquilles d'amandes dans le processus d'adsorption en vue de la dépollution des eaux usées par le procédé d'adsorption.

Ce dernier est influencé par certains paramètres tels que la concentration initiale du soluté, la masse du l'adsorbant, le pH de la solution, la température, le temps d'équilibre et la vitesse d'agitation, ..., etc.

La principale application du charbon actif est la purification. C'est la vaste structure poreuse de la matrice charbonneuse qui assure l'adsorption des produits contaminants indésirables des liquides et des flux gazeux par le charbon actif de manière économique. En revanche la surface spécifique et la structure poreuse du charbon actif dépendent beaucoup des matières de départ et du mode de traitement.

Après réalisation d'une recherche bibliographique autour des coquilles d'amandes. Ils sont avéré qu'elles ont été utilisés par M. Trachi et al en 2014-2015 comme adsorbant de colorant (bleu méthylène (BM) qui et par Y. Sellamna et A.Taleb en 2014-2015 donnant un rendement d'adsorption de 99,05 % et 75%respectivement. C'est pour cette raison et dans le souci de chercher des bioadsorbants respectueux de l'environnement, ayant un faible cout et faciles à préparer que nous avons fait notre choix pour la dépollution des rejets liquides contenant des métaux lourds. Notre démarche de la partie pratique pourra être reprise pour les essais d'adsorption dans les travaux futurs expérimentaux.

Références Bibliographiques

M. Popescu, J. Blamchard, J. Carré (1998) Analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels, Émission, fumées, odeurs et poussières, Édition Lavoisier Technique et Documentation.

C. Bliefert, R. Perrand (2004) Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets, Traduction et adaptation de l'allemand. 1re Edition de boeck. 369-388.

E. Fourest (1993) Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble. France.

P. Diard (1996) Un Propriétés physico-chimiques des métaux lourds.

N. Mirghffari (1998) Importances physiologiques des métaux.

M.M. Ambursa, U. Z.Faruk, A. Uba, D.M. Sahabi (2011) Comparative efficiency of base activated carbon and acid activated carbon for sorption of heavy metals from waste water, J. Chem. Pharm. Res. vol 3(6), 732-741.

K. Bellir, M.B. Lehocine, A.H. Meniai (2013) Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite, Desalination and Water Treatment. 5035-5048.

T.M. Alslaibi, I. Abustan M.A. Ahmad, A.A. Foul (2013) Comparative studies on the olive stone activated carbon adsorption of Zn^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+} from synthetic wastewater, Desalination and Water Treatment. 1-12.

D. Chapman (1996) Water quality assessments, second edition, UNESCO /WHO/UNEP.

M. G. Miquel (2001) Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé Office Parlementaire d'Evaluation des choix scientifiques et technologiques.

N. Ketntner, O. Krone, R. Alenkamp, F. Ttaruch (2003) Environmental contaminants in liver and kidney of free-ranging northern goshawks (*Accipiter gentilis*) from region germany Arch Environ Contam Toxicol. Vol 45, 128-135.

Références Bibliographiques

M. Pettine (2005) Digestion treatments and risks of Cr(III)-Cr(VI) interconversions during Cr(VI) determination in soils and sediments, *analytica chimica Acta*. Vol 450, 231-238.

H. Sanel, F. Goodarzi (2006) Relationship between organic matter and mercury in recent lake sediment, The physical- geochemical aspects, *Applied Geochemistry*. vol 21, 1900-1912.

D. Lide (2002) *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press.

J. Harris (2012) *Impact des métaux lourds sur la santé et sur l'environnement : Impact sur l'environnement*.

M. D. Klinghardt (1998) *Les métaux lourds et leurs effets sur la santé*, Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich.

Groupe MadeInFutura (2001-2020) *Futura-Sciences*.

C. Oehme. (1971). *Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de Galvanoplastie*, Ed "Oberfläche-Surface, Lewatit. n°6, 18.

P. Diard. (1996). *Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations D'épuration, Mise en œuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant*, Thèse de Doctorat De l'INSA Lyon. France.

G. Crini, P.M. Bodo (2007) *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*, presses universitaires de Franche-Comté.

S. Azzoug (1995) *Dialyse de donnant de solution contenant du cuivre et de l'argent l'application à la séparation CULL/AG*, Thèse de Magister, U.S.T.H.B.

H. Girault (2007) *Electrochimie physique et analytique*, presses polytechniques et universitaires Romandes.

M. Delcourt, N. Bois, F. Chouai (2001) *Équilibres chimiques en solution*, De Boeck Université. 1^{ère} Édition.

J.Y. Choi, D.S. Kim (2002) *adsorption behavior of zinc and cadmium ion on granular activated carbon in singular and binary systems and the influence of nitrilotricetic acid*

Références Bibliographiques

as a complexing agent, Journal of environmental science and health. VolA37, No 9: 1701–1719.

P. Campo, E. Dacal, O. Aranja, F. Manzoni (2010) Air liquide : traitement des eaux usées industriel.

D.D. Mara (1980) Sewage treatment in hot climates. Ed: John Willey and Sons.

Directive Européenne (1991) relative au traitement des eaux urbaines résiduaires.

Groupe 1H203 (2018) quelles sont les caractéristiques des eaux usées : paramètres des eaux usées.

L.M. Sun, F. Meunier (2003) Adsorption-Aspects théoriques, Tech de l'Ing. (J2730).

J. Louis (2014) Adsorbant- adsorption. Université de Liège.

N. Brodu, M. H. Manero (2016) Adsorption ET adsorbants.

V.Ponec, Z.Knor (1974) Surface and interface science, Wiley Online Library: Adsorption on solids Butterworth's group.

J. Desmet, P. Sobry (1990) Desotec (Activated carbon) : rubrique, Carbonologie.

I. Serkim (2015) Gel de silice : Silica gel produits adsorbants -humidité.

R. Beasley, N. Babcock (1970) Brownell (DIOTERO).

D. Plee (2003) Propriétés générales des zéolites, Technique de l'ingénieur.(J6675V1).

G. Grévillet, V. Prévost (2004) Traitement d'air chargé en composé organiques volatils par adsorption sur solides.

S. Marsteau (2006) Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail, adsorption. ED4263.

X. Duval (2018) Adsorption, encyclopédia universalise. France.

Groupe Suez (2019) Document d'enregistrement universel : Mécanismes d'adsorption, Société anonyme au capital de 2 513 450 316 euros, Tour CB21-16, place de l'Iris 92040, Paris La Défense Cedex.

Références Bibliographiques

- K. Furusawa (1992) Colloids and surfaces. Vol 63, 103-111. (I. 1-2: Éd)
- Suez (2019) Document d'enregistrement universel La surface spécifique du matériau ,Société anonyme au capital de 2 513 450 316 euros, Tour CB21 — 16, place de l'Iris 92040 ,Paris, La Défense Cedex.
- H. Fauduet (2011) Mécanique des fluides et des solides appliqués à la chimie.
- ISO9277 (2010) Détermination de l'aire massique (surface spécifique) des solides par adsorption de gaz-Méthode BET.
- ISO10070 (1991) I Poudres métalliques : Détermination de la surface spécifique d'enveloppe à partir de mesures de la perméabilité à l'air d'un lit de poudre dans des conditions d'écoulement permanent-porosité.
- P.A. Schweitzer (2003) Adsorption –INRS: charge adsorbant.
- A. Schweitzer (2003) Adsorption-INRS: Temperature.
- J. Margat (2000) Détermination de La porosité d'un matériau.
- F.Rouquerol et al (1994) Recommendations for the characterization of porous solids (technical Report). Vol 66: 1739-1758.
- N. Barka (2004) Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, effet de ph (mémoire de master), 18. Université Ibn Zohr, Agadir.
- G. Tchobanoglous, F. Burton (2003) Waster engineering's, treatment and reuse Metcalf eddy, Mc Graw-Hill, 04 editions.
- F. Edeline (1998) L'épuration physico-chimique des eaux théorie & technologie, Cote : 628.1 EDE.
- M. Hélène et al (2016) Adsorption-Isothermes d'adsorption. Tech de l'Ing (J2730V2).
- D. M. Young, A. D. Crowell (1967) Adsorption physique des gaz, Ed. Presses. France.
- J. Kavitha et al (2007) Study of Some Natural Products as Eco – Friendly Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1.0 M HCl Solution, Isotherm de Temkin.

Références Bibliographiques

G. Rivard (2011) Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines.

T. Gupta, A. K. Agarwal, R.A. Agarwal (2017) Labhsetwar Springer: Environmental Contaminants, Measurement, Modelling and Control,. 346-347.

M. Lafond (2015) Premier Séminaire National de Biodiversité, Environnement et Sécurité Alimentaire.

Groupe Alcen (2015) La connaissance des énergies, qu'est-ce que l'entropie, définition, histoire, principes de thermodynamique.

F. Goglins (2007) Dictionnaire, granulomètre, Wiktionary : granulome.

Y. Sellamna, A. Taleb (2014-2015) Caractérisation d'un charbon actif obtenu à partir des déchets d'amandes (mémoire de master), Université de M'Hamed Bougera. 52-58. Boumerdes.

Groupe Made In Futura (2001-2020) Futura Sciences, définitions microscope-électronique-balayage. 7783.

V.T. Merle (2014) Spectrométrie de fluorescence X, Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes.

M. Awkal, A. Provost, A. Bot (2016) Atomic Spectrometry Update of Spectromètre fluorescence of rayon's X.

G. Boudarham (2004) Laboratoire Pluridisciplinaire de Criminalistique, les sciences physiques et chimiques.

P. C. Jacoboni (2011) Techniques et études des structures cristallines :Les applications de la Diffraction des Rayons X.

Yann et al (2018) Superprof et ingénieur, Spectroscopie infrarouge.

Groupe Maxicours (2020) Spectres-infrarouge : Objectifs, Principe de la spectroscopie infrarouge.

Groupe Filab (2018) Laboratoire d'analyse minérale et matériaux, analyse et mesure de surface spécifique par BET.

Références Bibliographiques

Groupe Ribori (2015) Ribori instrumentation : BET-de-surface, analyse BET de surface.

Groupe Ur Sols (2013) Unité de recherche de science du sol d'Orléans, porosimétrie à mercure.

C. Jouenne (1964) Traité de céramique et matériaux minéraux. Tome 2 : 40.

S. Ghomrassi (2017) Spectrométrie d'absorption atomique, flamme-four (SAA) et d'émission atomique (ICP), principe de l'absorption atomique.

J. Goupy (2006) Les plans d'expériences, Revue, MODULAD.

M.A. Slasli (2002) Modélisation de l'absorption par les charbons microporeux, Approche théorique et expérimentale. Thèse de doctorat Université de Neuchâtel. 28.

A. Slygin, A.A. Frumkin (1935) Acta, phys. Chim, URSS; 3. 791.

H. Namoune et al (2014) Caractérisation physicochimique des amandes amères (prunus amygdalus), possibilité de valorisation, université m'Hamed Bougera. 77. Boumerdes.

Groupe CRB (2013) Analyse service GmbH, termes analyse d'amiante, spectromètre par fluorescence X.

L. Leguary (2017) Surface spécifique et granulométrie de poudres par la méthode de BET (analyse de surface spécifique).

M. Trachi, N. Bourfis, S. Benamara (2014-2015) Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (Prunus amygdalus) amère, Université M'Hamed Bougera de Boumerdes. Faculté des Sciences de l'Ingénieur. Laboratoire Recherche en Technologie Alimentaire. Algérie.

S.L. M. Gamito Hnos (2018) (GAMITO), dulces-gamito, l'origine des amandes.

M. Borrel (2012) Huile d'olive et autres huiles végétales, un concentré de bienfaits pour votre santé, votre beauté et votre maison. (149), Editions Eyrolles.

G. Alberto, M. Gutierrez (2005) M. Urrestarazu. Huile d'amande (Les amandes), coquille d'amandes.

Références Bibliographiques

Groupe Infopro (2015) Digital, Industrie et Technologie, À chaque application, son charbon actif.