



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

GHIABA Leila

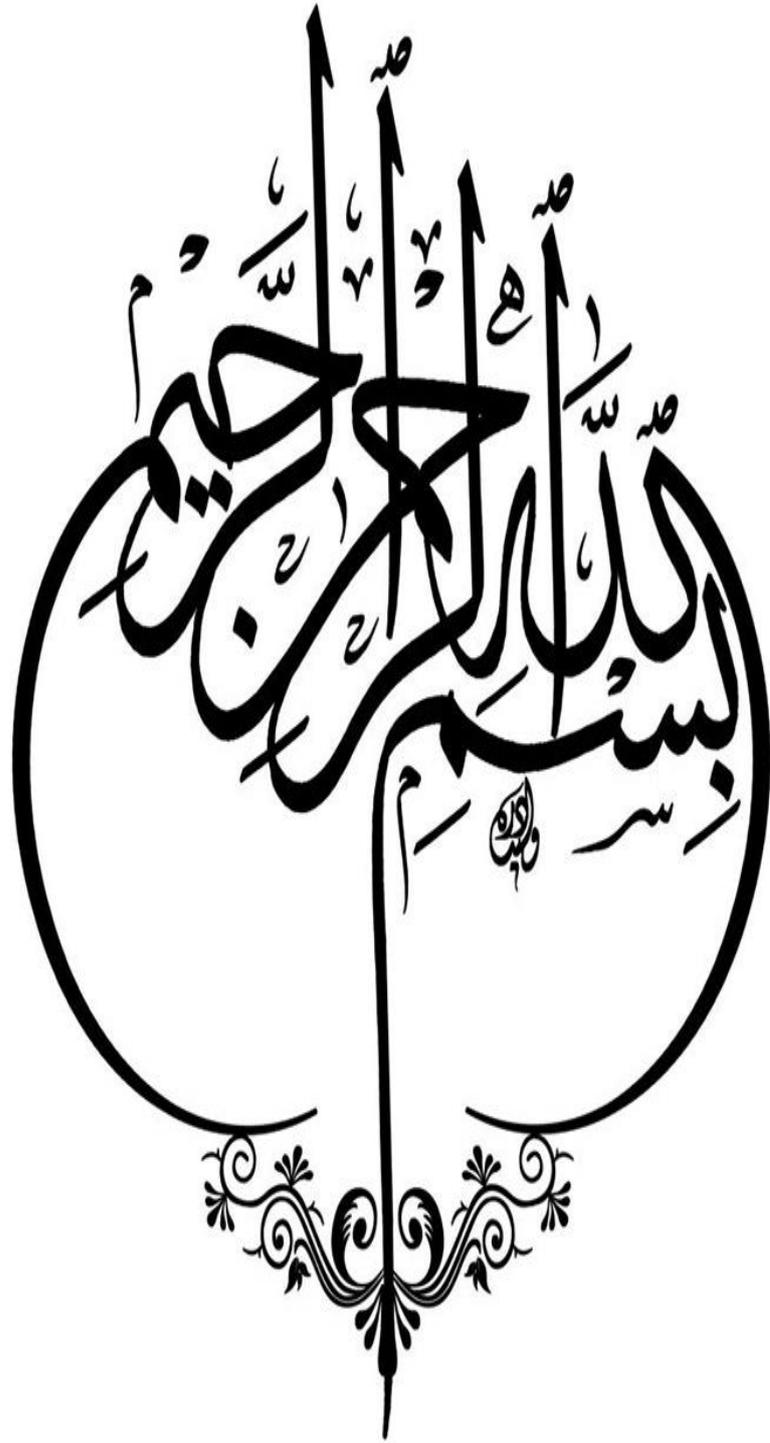
Le : mardi 8 septembre 2020

Élimination du nickel(II) à base de noix des dattes

Jury :

M. Sakri Adel	MCA	Université de Biskra	Président
Mme. Rehali Hanane	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Mme. Elbar Djenette	MRB	CRSTRA Biskra	CO-Rapporteur
Mme. Bourmal Cherifa	MCA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 – 2020



Remerciements

En premier lieu, nous remercions «ALLAH» le tout puissant de nous avoir accordés le courage, la santé et la volonté afin de réaliser notre travail.

Bien évidemment nos premiers remerciements se doivent d'aller vers Dr. REHALI HANANE, enseignante à l'université Mohamed Khider-Biskra, pour nous avoir été la directrice de notre mémoire et surtout pour ses conseils et orientations durant les moments délicats.

Nos remerciements vont également aux membres du jury : pour avoir accepté de juger ce travail.

Sans oublier de remercier les personnels des laboratoires de Centre de recherche scientifique et technique sur les régions arides Omar EL-Bernoui Biskra (C.R.S.T.R.A) Algérie Mme ALBAR DJANATTE comme Co encadreur pour leur accueil et leur aide.

Nous exprimons également nos gratitude à tous les professeurs et enseignants pour leur effort qu'ils ont fournis depuis la première année d'étude jusqu'à la fin de cycle universitaire.

Enfin, nous exprimons aussi nos sincères remerciements à chacune des deux familles (parents, frères et sœurs) qui nous soutenus et surtout supporté tout le long de nos études.

DEDICACE

Je dédie ce mémoire À:

Mes très chers parents qui ont toujours été là pour
moi, et qui m'ont donné un
Magnifique modèle de labeur et de persévérance.

J'espère qu'ils trouveront dans ce
Travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.
A qui m'a été le soutien moral pendant ce projet
surtout à mon père et ma mère.

A mes frères Nasser, Djamel , Oussama.

A mes sœurs..... Hadjer , Houda , Amel.

A mes meilleurs amies...., Imane , Kawthar ,Romaissa.

A toute ma familleGhiaba.

À tous mes collègues du Département de Génie
Chimique Pour tous mes enseignants de primaire à
l'université.

Leila

Sommaire

Remerciements.....	II
Dédicace.....	III
Liste des figures.....	IV
Liste des Tableaux.....	V
Introduction générale.....	01

Chapitre I: Généralité sur le phénomène l'adsorption.

I.1. Introduction.....	03
I.2. Définition et description générale de l'adsorption.....	03
I.3. Les types d'adsorption.....	03
I.3.1. L'adsorption physique (physisorption)	04
I.3.2.L'adsorption chimique (chimisorption).....	04
I.4.Mécanisme d'adsorption	05
I.5. Facteurs influençant l'adsorption	05
I.6. Cinétiques d'adsorption.....	06
I.7. Modèles d'isotherme d'adsorption.....	07
I.7.1.Modèle de Freundlich.....	07
I.7.2.Modèle de Langmuir.....	08
I.7.3.Modèle de Temkin.....	09
I.7.4. Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller).....	10
I.8. Classification des isothermes d'adsorption.....	10
I.8.1. Isothermes de type S.....	11
I.8.2. Isothermes de type L.....	11
I.8.3. Isothermes de type H.....	11
I.8.4. Isothermes de type C.....	12
I.9. Cinétique d'adsorption.....	13
I.9.1. Modèle de premier ordre.....	13
I.9.2. Modèle de second-ordre.....	13
I.9.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	14
I.10. Application	14

Chapitre II : Généralité sur charbons actives et leurs applications.

II.1. Généralités sur charbon actif.....	15
II.2. Formes du charbon actif	16
II.2.1.Charbon actif en poudre (CAP).....	16
II.2.2.Charbon actif en granulé (CAG).....	17
II.3.Procèdes de fabrication du charbon actif	17
II.3.1. Carbonisation	17
II.3.2.Activation	19
II.3.3.Activation physique	19
II.3.4.Activation chimique	20
II.4. Les caractéristiques chimiques.....	21
II.4.1. charbons de type L.....	21
II.4.2. charbons de type H.....	21
II.5. Qualité et performances.....	21
II.5.1.Le taux d’humidité.....	21
II.5.2.L’indice d’iode.....	21
II.6. Sources du charbon actif.....	21
II.7. Les applications des charbons actifs	22
II.7.1 Adsorbant	22
II.7.2 Catalyseur	23
II.8. Synthèse des travaux réalisés sur l’adsorption du nickel sur charbon actif.....	24
II.8.1.Généralités sur les noyaux de dattes et les métaux lourds.....	24
II.8.1.1. Généralités sur les noyaux de dattes.....	24
II.8.1.1.2.Définition.....	24
II.8.1.1.3.Caractéristiques physico-chimiques des noyaux de dattes (ND).....	25
II.8.1.1.4. Utilisation du noyau de datte.....	26
II.8. 2. Définition des métaux lourds	26
II.8.2.1. Propriété physique et chimique de nickel.....	37
II.8.2.2. Utilisation.....	37

Chapitre III: Matériels et Résultats discussion.

Introduction.....	28
III.1. Matériel.....	28
III.1.1. Petite Matériel.....	28
III.1.2.Appareillage.....	28
III.2.Méthode.....	28
III.2.2.Préparation des charbons actifs.....	28
III.2.2.1.Traitement des noix	28
A. Lavage	29
B. Séchage.....	29
C .La carbonisation.....	29
D. Broyage.....	30
E. Tamisage.....	30
III.2.2.2. Activation chimique par Acide citrique Natural($C_6H_8O_7$)	30
III.2.2. 3.Carbonisation.....	31
III.2.2.4.Lavage.....	32
III.3.Analyse physico-chimiques des charbons bruts et charbons active	32
III.3.1. La teneur en humidité.....	32
III.3.2.la teneur en cendres.....	33
III.3.3. Résultats obtenus	33
III.3.4.Taux d'activation T_a (%).....	34
III.3.5. Analyse de charbon active et brute.....	34
III.3.6. Résultats obtenus	35
III.4.Préparation d'une solution.....	35
III.4.1.Préparation des solutions Sulfate de Nickel.....	35
III.4.2.Spectroscopie UV-visible.....	36

III.5.Description des essais d'adsorption	37
III.6.Etude principale de l'adsorption de sulfate de nickel sur charbon activée.....	38
III.6.1.Effet de la concentration initiale de NiSO ₄	38
III.6.2.Effet de la masse d'adsorbant.....	39
III.6.3.Effet du temps de contact.....	40
III.6.4.Effet de la température de solution.....	41
III.6.5.Effet de vitesse d'agitation.....	41
III.7.Modélisation des résultats expérimentaux.....	42
III.7.1.Model Langmuir.....	43
III.7.2.Model Freundlich.....	44
III.8. Modélisation des résultats de l'adsorption.....	44
III.8.1 Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre.....	44
III.8.2. Modèle cinétique de pseudo-second-ordre.....	45
Conclusion générale	47
Références	

Liste des figures

Figure I.1 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant5

Figure I.2: (a) isotherme d'adsorption de Freundlich (b) modélisation d'isotherme de Freundlich9

Figure I.3: (a) isotherme d'adsorption de Langmuir (b) modélisation d'isotherme de Langmuir12

Figure I.4 : classification d'isothermes d'adsorption selon Giles et al..... 15

Figure II.1 : Structure des pores du charbon actif16

Figure II.2: Charbon actif en poudre.....17

Figure II.3: Charbon actif en granulé.....18

Figure II.4: Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné24

Figure II.5: Quelques groupements acides et basiques identifiés en surface du charbon actif29

Figure II.10 : Datte et noyau du palmier dattier29

Figure III.1 : Noyaux de dattes brutes.....29

Figure III.2: Séchage des noyaux de datte dans l'étuve.....30

Figure III.3: carbonisation des noyaux de datte.....30

Figure III.4: broyage des noyaux de datte.....30

Figure III.5: tamisages des noyaux31

Figure III.6 : Agitation du charbon et Séchage dans l'étuve.....32

Figure III.7 : l'activation et séchage du charbon.....35

Figure III.8 : l'appareil pH mètre, type CONSERT(multé paramètre analysé).....35

Figure III.9 : Préparation des solutions sulfate de nickel à différentes concentrations.....36

Figure III.10 : Spectrophotomètre UV visible.....36

Figure III.11: spectre visible du nickel avec différentes concentrations.....36

Figure III.12: la courbe d'étalonnage.....	37
Figure III.13 : Agitateurs (J'ar teste).....	37
Figure III.14: effet de concentration initiale de sulfate de nickel sur la performance d'adsorption sur charbon activée (noix de datte).....	49
Figure III.15 : Effet de la masse d'adsorbant sur la sur la performance d'adsorption sur charbon activée	38
Figure III.16 : Effet du temps de contact sur la performance d'adsorption sur charbon activée	39
Figure III.17 : Effet du température de solution sur la performance d'adsorption sur charbon activée	40
Figure III.18: Effet de vitesse d'agitation de contact sur la performance d'adsorption sur charbon activée	41
Figure III.19 : Isotherme de langmuir.....	42
Figure III.20 : Isotherme de Freundlich.....	43
Figure III.21: application du modèle de pseudo première ordre pour l'adsorption du sulfate de Nickel sur charbon activée.....	45
Figure III.22: application du modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption du sulfate de Nickel sur charbon activée.....	46

Liste des tableaux

Tableau I.1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique 4

Tableau II.1: Caractéristiques des pores d'un charbon actif.....16

Tableau II.2 : Composition chimique du noyau de dattes.....25

Tableau II.3: propriété physique et chimique de nickel.....27

Tableau III.1 : différents volumes de (C₆H₈O₇) pour l'activation chimique.....31

Tableau III.2 : détermination la teneur d'humidité H(%)et teneur en cendre Cd.....33

Tableau III.3 : détermination le taux d'activation Ta(%).....34

Tableau III.4 : détermination le caractérisation de solution.....35

Tableau III.5: constantes relatives aux deux modèles.....42

Tableau III.6: valeurs des constantes de vitesse de l'adsorption de sulfaté de Nickel de pseudo-premier et second ordre et coefficients de corrélation46

Introduction

Générale

Introduction générale

La tâche actuelle du spécialiste en traitement des eaux ne consiste pas uniquement à appliquer des principes connus, étant donné que la croissance démographique et l'industrialisation, ont augmenté la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les rivières et les lacs ; ce qui a donné naissance à de nouveaux problèmes (les virus, les métaux lourds et les micropolluants...); et a engendré autant de risques que le spécialiste doit résoudre techniquement et de façon économique.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

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, la floculation, 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. Parmi ces matériaux, les noyaux de dattes ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption.

Des quantités importantes des noyaux de dattes 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.

Elaborer des charbons à partir des déchets agricoles permet d'une part de les éliminer et d'autre part d'optimiser le rendement et les coûts de production des exploitations [1].

L'objectif de notre travail est d'éliminer certains métaux lourds par adsorption sur un support obtenu à partir des sous produits naturels à savoir les noyaux de dattes. Le principe de notre choix repose surtout sur des considérations sûrement 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 grand investissement 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.

Dans ce contexte, notre contribution consiste à la valorisation des déchets végétaux (noyaux de dattes) et l'étude de leur pouvoir adsorbant vis-à-vis des métaux lourds notamment les ions de nickel contenus dans des solutions simples de sulfate de nickel.

Notre travail comporte trois chapitres :

- ✓ Dans le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption et les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène
- ✓ Le deuxième chapitre nous donne des généralités sur la pollution par les métaux lourds notamment; le nickel, les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement, leurs impacts sur l'homme ainsi que quelques procédés d'élimination de ces métaux est une étude bibliographique sur le charbon actif et les précurseurs les plus utilisés pour la fabrication de ce dernier en exposant quelques résultats des travaux effectués dans ce domaine.
- ✓ Dans le troisième chapitre nous présentons la procédure expérimentale (protocoles et méthodes) mise en place au cours de cette étude et les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions.
- ✓ Nous terminons enfin cette présente mémoire par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

I.1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [1].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

I.2. Définition et description générale de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de Molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [2].

Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique. L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données. La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide.

I.3. types d'adsorption

IL existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu par leur nature l'adsorption physique ou adsorption de vander waals et l'adsorption chimie sorption ou encore adsorption activée [3].

I.3.1.L'adsorption physique (physisorption)

La physisorption est phénomène général qui se produit avec tout système gaz-solide ou gaz-liquide quand les conditions de température et pression sont convenables(ou l'effet de l'agitation thermique est atténué) ,Par contre ,la chimisorption ne produit que si les molécules de gaz et les atomes de surface peuvent former des liaisons fortes , la physisorption est due à des forces de vander waals , responsables des attraction moléculaires dans tous les gaz et leur condensation sous forme de liquide ou cristaux moléculaires .la formation d'un film physisorbé peut être comparée au phénomène de condensation d'une vapeur en liquide [4].

I.3.2.L'adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique est essentiellement irréversible et lent ,très spécifique ,elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation .L'adsorption chimique résulte une profonde modification de répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée :les forces de liaisons sont du même type que celles qui sont impliqués lors de formation des liaisons chimique .

L'énergie l'adsorption est supérieure à 80kJ. mol^{-1}

L'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbant exclut la possibilité de couche multimoléculaire [5] et la différence est présenté dans le tableau (I .1)

Tableau I.1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [6].

propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température de processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	Environ 5kcal /mol	Environ 10Kcal /mol
Liaison	Physique :vander waals	Chimique
Cinétique	Rapide ,réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

I.4. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption est contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus [7].

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) .
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) .
- 4) Réaction d'adsorption au considérée comme immobile [8].

Ce quatre étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes successifs Limitant le transfert de masse de l'adsorbat milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant [5].

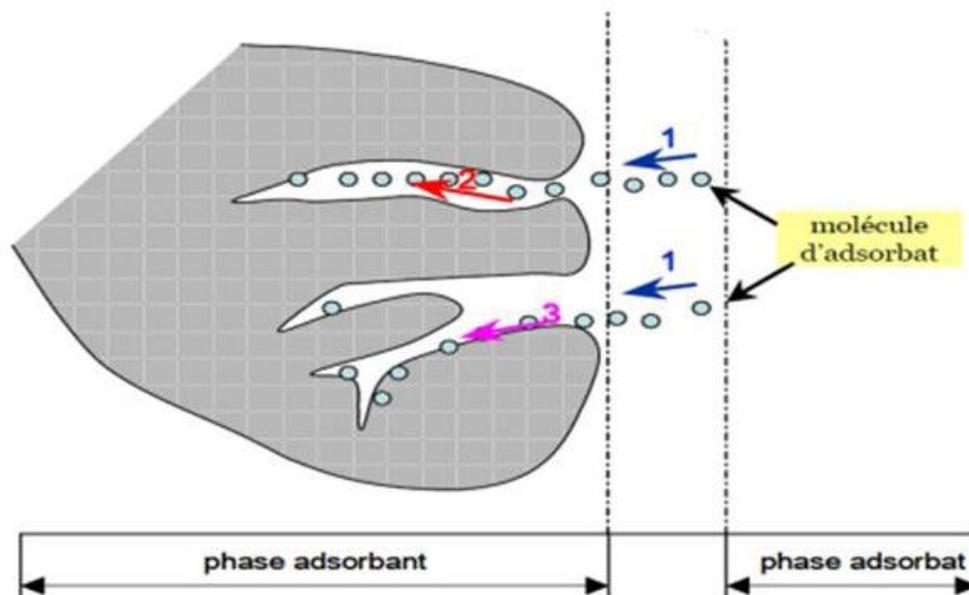


Figure I.1 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbât vers l'adsorbant [7].

I.5. Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés soit à l'adsorbant, l'adsorbât ou les conditions opératoires.

Facteurs liés à l'adsorbant:

- La nature des groupements fonctionnels.
- La surface spécifique.
- La distribution des diamètres des pores.
- La masse de l'adsorbant.

Facteurs liés à l'adsorbat :

- La solubilité de l'adsorbat.
- La polarité.
- La masse molaire.
- La taille des particules.

Facteurs liés aux conditions opératoires :

- Le pH.
- La température du milieu.
- La vitesse d'agitation du milieu réactionnel.
- La compétition entre les espèces présentes dans le milieu.
- Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- La force ionique [9 ,11].

I.6.Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie est par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbat, alors l'étude cinétique de processus d'adsorption présent un intérêt pratique considérable, il donne des information sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de phase liquide (adsorbat)à la phase solide (adsorbant) .La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation [12] .

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot v}{m} \dots \dots \dots (I.1)$$

Q_e :quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant(mg /g).

C₀ : concentration initiale du soluté (mg/l ou mol /l) .

V : volume de la solution (L).

m : Masse de l'adsorbant(g).

Cinétiquement trois étapes importantes, si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité :

- ✓ La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant est appelée encore (diffusion externe)
- ✓ La diffusion dans les pores de l'adsorbant dite (diffusion intra-particulaire)
- ✓ La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite (réaction de surface) [13].

I.7. Modèles d'isotherme d'adsorption

I.7.1. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1926) permet une représentation dans la plupart des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre. Il existe peu de restrictions à l'utilisation de ce modèle, l'adsorption pouvant être physique et/ou chimique et concerne plusieurs sites d'adsorption (Surface d'adsorption hétérogène : sites d'adsorption énergétiquement différents). La relation de Freundlich est définie par [14]:

$$Q_e = K.C_e^{1/n} \dots \dots \dots (I.2)$$

Avec :

Q_e: la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g) ;

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

K et **n** : les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité.

La linéarisation de cette relation par passage à une échelle logarithmique :

$$\ln Q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e \dots \dots \dots (I.3)$$

La représentation graphique donne une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine **LnK**. Ces deux paramètres définissent des termes liés à l'intensité de l'adsorption et à la capacité de l'adsorbant. L'extrapolation de cette équation pour **C_e = C₀**, à condition que C₀ est constante (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption (**Q_{max}**) dans le domaine de concentration étudié

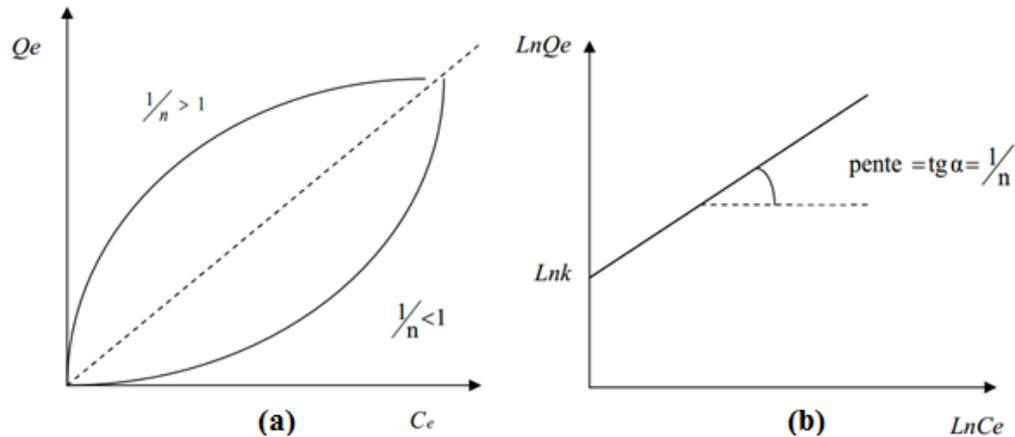


Figure I.2:(a) isotherme d'adsorption de Freundlich (b) modélisation d'isotherme de Freundlich [14].

I.7.2 .Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir issu de considérations thermodynamiques et cinétiques, est basé sur l'existence de sites libres à la surface du matériau adsorbant où l'adsorption du soluté se réalise.

L'utilisation de ce modèle implique une adsorption réversible supposée monocouche et physique, une énergie d'adsorption identique pour tous les sites et indépendante de la présence d'autres molécules au voisinage des sites. Enfin chaque site impliqué est identique et occupé par une seule sorte de soluté. Le modèle est défini par la relation suivante [14]:

$$Q_e = Q_{\max} \cdot \left[\frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \right] \dots \dots \dots (I.4)$$

Avec :

Q_e : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g) ;

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

Q_{\max} : la quantité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g).

K : la constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption (L/mg).

- Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $K \cdot C_e$ devient largement supérieur à 1. Cela implique que Q_e tend vers Q_{\max}
- Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $K \cdot C_e$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une

relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$Q_e = Q_{max} \cdot K \cdot C_e \dots \dots \dots (I.5)$$

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{Q_e} = \left[\left(\frac{1}{Q_{max} \cdot K} \right) \cdot \left(\frac{1}{C_e} \right) + \left(\frac{1}{Q_{max}} \right) \right] \dots \dots \dots (I.6)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{Q_{max} \cdot K}$ et d'ordonnée à l'origine $\left(\frac{1}{Q_{max}} \right)$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : **Q_{max}** et **K** [19 ,20] .

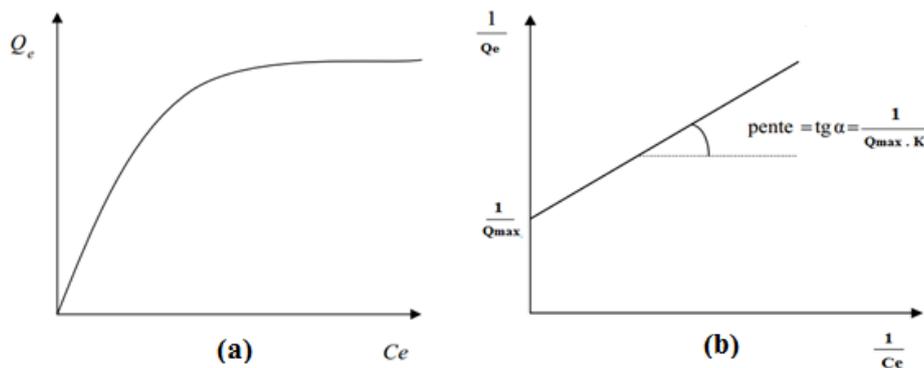


Figure I.3: (a) isotherme d'adsorption de Langmuir.
(b) modélisation d'isotherme de Langmuir [14].

I.7.3.Modèle de Temkin

Slyng et Frumkin, supposèrent que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique, comme dans le cas du système conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire. Cette supposition est raisonnable pour de nombreux systèmes et notamment à faible et à moyen taux de recouvrement. Cette linéarité peut provenir de plusieurs causes différentes :

- La répulsion entre les espèces adsorbées sur la surface uniforme ;
- L'hétérogénéité de la surface [15].

Plusieurs auteurs ont proposé d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant **Q_e** en fonction de **Ln C_e** selon l'expression suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_{\max}} = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(KT.C_e) \dots\dots\dots(I.7)$$

Avec :

R= 8,314 (J/mole.K) ;

T : température absolue (en K) ;

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (en J/mole) ;

KT, constante de Temkin (en L/mg).

Ce tracé permet de déterminer la pente $Bt = \frac{Q_{\max}.RT}{\Delta Q}$, puis en introduisant une valeur de **Q_{max}** (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption **ΔQ** [16,17].

I.7.4. Modèle de BET (Brunaue, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration **C_s** de saturation. L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante [18]:

$$\frac{Q_t}{Q_m} = \frac{k_b \left(\frac{c}{c_0}\right)}{\left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \left(1 + \frac{(k_b - 1)c}{c_0}\right)} \dots\dots\dots(I.8)$$

C : concentration au temps t (mg/L).

C₀: Concentration initiale (mg/L).

Q_t: Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

Q_m: Capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).

k_b: Constante de B.E.T.

I.8. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure illustre la forme de chaque type d'isothermes.

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

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

I.8.1. Isothermes de type S

Elles sont obtenues lorsqu'on adsorbe des molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croit. L'explication proposée est que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci conduit à une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [22,23].

I.8.2. Isothermes de type L

Elles sont dites de Langmuir et sont les plus fréquentes, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations et l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules du solvant et du soluté, pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [22,23].

I.8.3. Isothermes de type H

Elles sont obtenues lorsqu'il y'a affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas par un zéro mais par une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Cette isotherme est considérée comme un

cas particulier de l'isotherme L. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il ya chimisorption du soluté, ou bien un échange d'ion [22,23].

I.8.4. Isothermes de type C

Cette classe est caractérisée par l'adsorption des molécules d'un soluté ayant une grande affinité pour un adsorbant. Elle est rencontrée lorsqu'il ya compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption et lorsque l'adsorption concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer dans les pores pour déplacer les molécules de solvant [24].

Dans chaque classe, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche mono-moléculaire de soluté adsorbé. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut induire une réorientation des molécules déjà adsorbées pour donner lieu à une couche compacte condensée ou bien à une adsorption en multicouches. Pour certaines isothermes, on obtient un maximum d'adsorption (optimum). Ce phénomène pourrait résulter d'une association de soluté au sein de la solution, de sorte que son affinité pour le solide diminue.

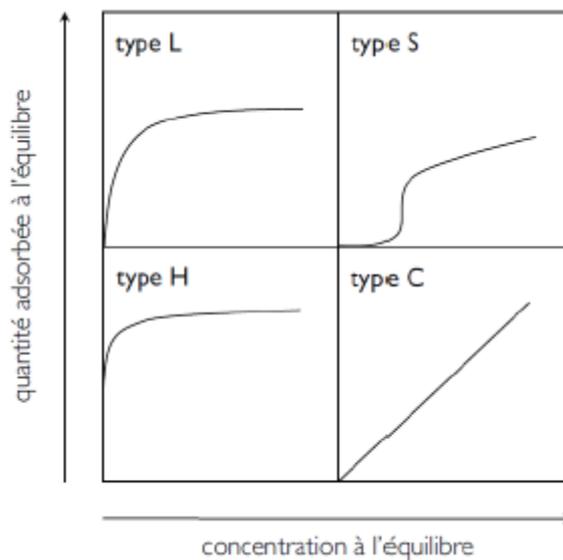


Figure I.4 : classification d'isothermes d'adsorption selon Giles et al [21].

I.9. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant en phase liquide et l'adsorbant fixé sur le solide, est atteint avec une cinétique qui dépend non seulement de la vitesse; à laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant au sein du fluide; mais aussi de l'interaction adsorbant/adsorbant.

Les paramètres cinétiques sont utiles pour la prévision du taux d'adsorption, qui fournit une information pour modéliser le processus. Généralement trois modèles sont utilisés pour l'analyse de la cinétique d'adsorption [1] :

I.9.1. Modèle de premier ordre

LAGERGREN (1898) a proposé le modèle cinétique du pseudo-premier ordre [25]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \dots \dots \dots (I.9)$$

L'intégration de cette équation nous donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots \dots \dots (I.10)$$

Où **q_e** et **q_t** sont respectivement les quantités de soluté adsorbées (mg.g⁻¹) à l'équilibre et à l'instant t ; **k₁** est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min⁻¹) dont la valeur est estimée en traçant **ln (q_e-q_t)=f(t)**.

La valeur de q_t est obtenue par la relation :

$$q_t = (c_0 - c_t) \frac{v}{m} \dots \dots \dots (I.11)$$

Avec :

C_t : La concentration résiduelle de la solution (mg.L⁻¹) à l'instant t.

C₀ : La concentration initiale de la solution (mg.L⁻¹).

V : Le volume de la solution(L).

m : La quantité d'adsorbant en solution (g).

Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre La soluté et site actif [26].

I.9.2. Modèle de second-ordre

L'équation différentielle du modèle d'adsorption du second- ordre est donnée sous forme [26] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (I.12)$$

Sa forme linéaire s'écrit :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (I.13)$$

k_2 : Constante de vitesse du second ordre ($\text{g.m g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Notons que k_2 et q_e sont déterminés en traçant $\frac{1}{q_e - qt}$ en fonction de t.

I.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire exactement le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra particulaire, décrit par l'équation suivante (I.14) [27] .

$$q_t = k_D t^{1/2} + C \dots \dots \dots (I.14)$$

Avec :

k_D : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$).

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

La représentation de qt en fonction de $t^{1/2}$ permet de calculer la constante de vitesse k_D .

I.9. Application

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

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des Impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air ;

La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;

- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse [29].

Chapitre II

Charbon actif

II.1. Généralités sur charbon actif

Le charbon actif est un matériau constitué principalement de matière carbonée à structure poreuse, il s'agit d'une structure amorphe composé principalement d'atomes de Carbone. C'est un adsorbant couramment utilisé dans de nombreuses applications domestiques et industrielles. Il joue un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile. La diversité des charbons actifs en termes de composition chimique et de texture explique leur très large champ d'applications. Les charbons actifs commerciaux sont des adsorbants à très large spectre, très efficaces pour adsorber la matière organique et la micropollution dissoute (organique ou inorganique).

Dans le traitement des eaux, les charbons actifs commerciaux sont utilisés pour produire de l'eau destinée à la consommation humaine, pour traiter les eaux résiduaires urbaines ou industrielles.

Le charbon actif est un matériau poreux, il possède des cavités ou des canaux, est appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Les principaux paramètres qui permettent de caractériser un charbon actif sont : la surface spécifique, le volume et la taille des pores [30].

Les pores du CA sont conventionnellement classés en trois catégories selon leur taille : les micropores, les mésopores et les macropores. Les micropores sont de quelques dizaines d'Angströms de diamètre ($<20\text{Å}$), les mésopores ont des diamètres compris entre 20Å et 500Å , tandis que les macropores peuvent atteindre 1000Å . La figure (II.1) suivante montre la distribution poreuse des charbons actifs.

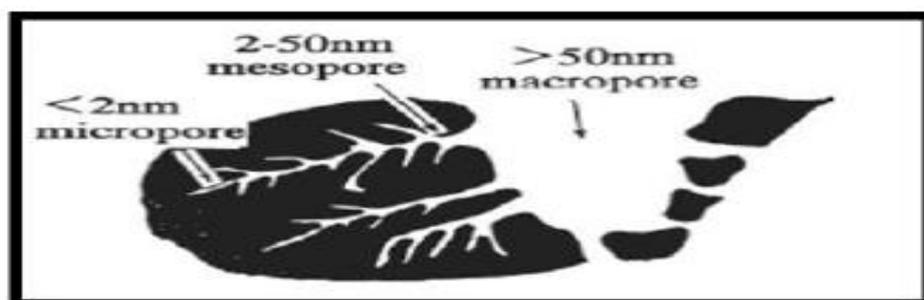


Figure II.1 : Structure des pores du charbon actif [31].

Les caractéristiques des trois types de pores sont données sur le tableau (II.1).

Tableau II.1: Caractéristiques des pores d'un charbon actif [31].

pores	Diamètre (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)
Macrospores	Supérieur à 50	0.2-0.8
Mésopores	Compris entre 2-50	0.02-0.1
Micropores	Inférieure à 2	0.2-0.6

II.2. Formes du charbon actif

On distingue deux formes de charbon actif : en poudre et en grain :

II.2.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 µm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'une inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous produits d'ozonation diminue [32].



Figure II.2: Charbon actif en poudre[32].

II.2.2. Charbon actif en granulé (CAG)

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG. Les pesticides et les composés sapides sont les principaux micropolluants organiques. L'élimination de la matière organique sous forme de carbone organique dissous biodégradable fait appel aux phénomènes d'adsorption et de biodégradation. Cette bio-élimination est rendue possible par la présence d'une biomasse colonisatrice de la surface du charbon, cette colonisation du filtre demande 1 à 2 mois. La nitrification de l'ammonium, la réduction des oxydants chlorés résiduelle et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, sont les autres potentialités du charbon actifs en grains [33].



Figure II.3: Charbon actif en granulé [33].

II.3. Procèdes de fabrication du charbon actif

La synthèse du charbon actif, obtenu à partir de nombreuses sources de carbone [34], peut être menée à bien par voies distinctes : la carbonisation et l'activation.

II.3.1. Carbonisation

Les résidus de production agricole doivent subir un traitement supplémentaire de façon à transformer la matière organique en graphite. Ceci se fait à l'aide d'une étape de « carbonisation ». La carbonisation est la décomposition thermique des matières organique carbonées sous vide ou sous atmosphère inerte dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées comprises entre 600 et 800 °C pour obtenir un solide amorphe riche en carbone. La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Pour finir, la

carbonisation est un processus durant lequel les matériaux de départ vont être modifiés [35] comme suit :

- Enrichissement du carbone et perte des composés volatils; lors de cette étape les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés et le matériau devient plus riche en carbone.
- Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des volatiles.
- Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et de cette manière créer un solide rigide.

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné « carbonisât », avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation, de cette façon le carbonisât devient un « charbon activé ».

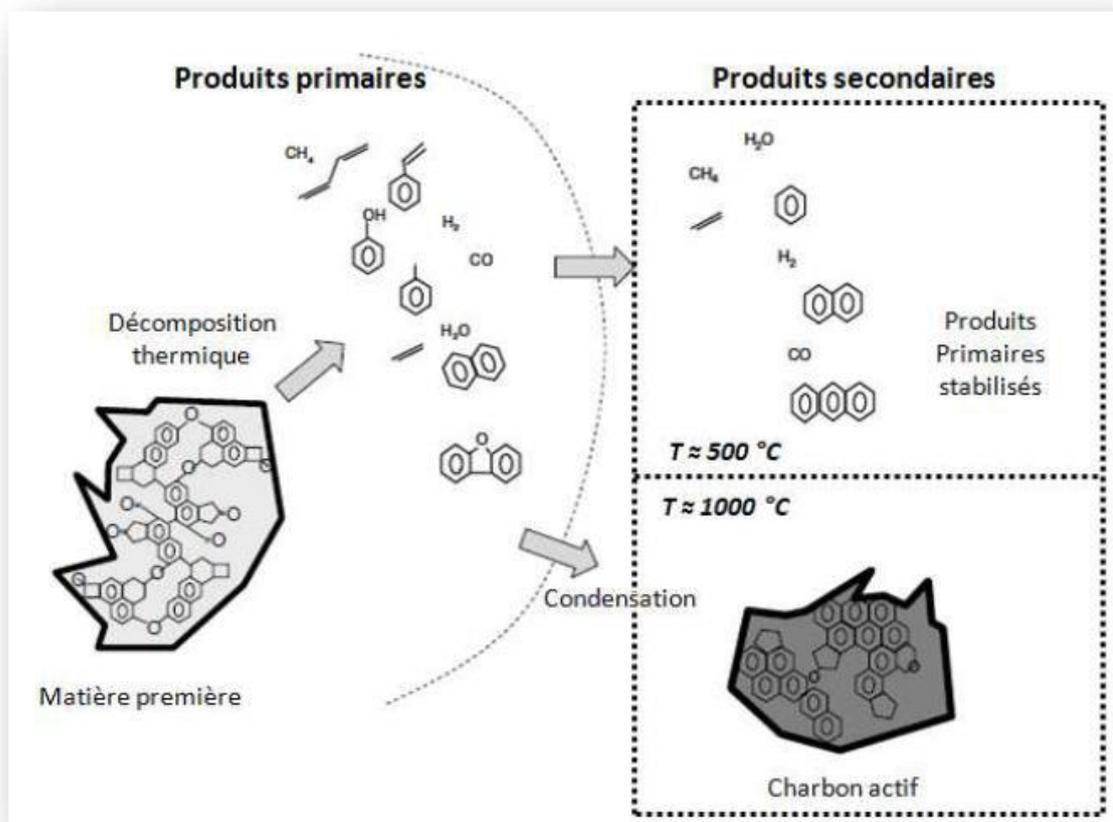


Figure II.4: Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné [36].

II.3.2. Activation

Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m²/g). Donc le charbon non traité n'a pas de propriétés adsorbantes particulièrement intéressantes. Par contre, s'il subit un traitement adapté, les modifications de la physique et de la chimie de surface lui octroient de nouvelles caractéristiques, le terme « charbon actif » prend alors tout son sens. La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation qui constitue la deuxième étape et dont le but est d'augmenter le volume des pores. L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation), et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » de type graphitique [37]. L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon actif. Il existe deux voies d'activation sont couramment employées :

II.3.2.1. Activation physique

Consiste en une oxydation thermique du charbon obtenu (carbonisât) à haute température (750 à 1000 °C) pendant 24 à 72 h en présence d'un gaz faiblement oxydant tel que la vapeur d'eau, le CO₂ l'air ou des mélanges de ces gaz injectés sous pression (procédé d'oxydation contrôlée), qui va donner naissance à la microporosité permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres, augmentant de façon très importante sa surface spécifique et son pouvoir d'adsorption[38].



II.3.2.2. Activation chimique

Est un autre procédé d'obtention des charbons actifs. La matière première est généralement le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique(H_3PO_4), chlorure de zinc(ZnCl_2), l'hydroxyde de potassium(KOH) favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale. Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400 °C et 800 °C (des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus) à l'abri de l'air, puis éliminé par lavage et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une méso porosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand .

La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur. La surface spécifique est la surface des pores. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 m^2/g . Notons que ce sont essentiellement les micros et mésopores qui créent de la surface.

La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules. Connaissant le diamètre d'une molécule et donc sa surface, on déduit la surface d'adsorption [39].

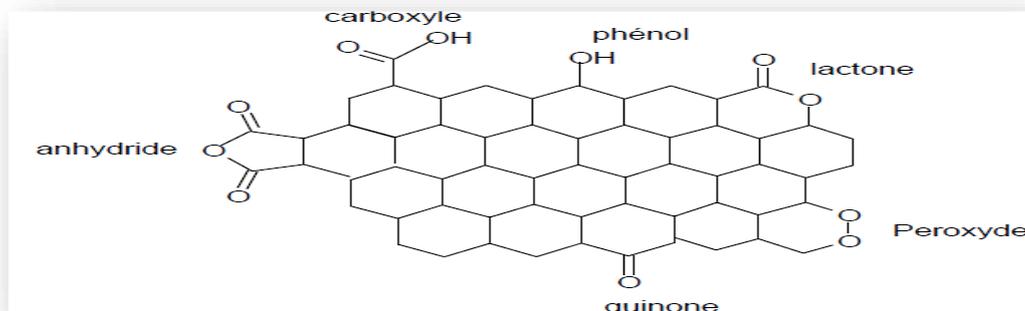


Figure II.5: Quelques groupements acides et basiques identifiés en surface du charbon actif [39].

II.4. Les caractéristiques chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles. Lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption :

Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

II.4.1. Charbons de type L qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile

II.4.2. Charbons de type H au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe [40].

II.5. Qualité et performances

Outre la surface spécifique, la taille des pores, la densité et le taux de cendre présentés dans les propriétés des charbons actifs, plusieurs caractéristiques sont primordiales pour la définition de la qualité d'un charbon actif et ses performances

✓ Le taux d'humidité

Rend compte de l'eau physiquement liée au charbon actif. Une valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 à 5 % en masse.

✓ L'indice d'iode

(En mg.g^{-1}) permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif grâce à une solution d'iode. Cette valeur est à corrélérer avec la surface spécifique BET. Elle traduit l'affinité d'adsorption du matériau pour de petites molécules [41].

II.6. Sources du charbon actif

Le charbon actif obtenu à partir de biomasse ou les sous-produits agricoles, qui coûtent moins cher que les charbons actifs issus de matières fossiles, peut être fabriqué à partir de beaucoup de substances ayant une grande teneur en carbone comme les coques de grains, les déchets de maïs, les coques de noix. A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [42]. Parmi les matières de base (précurseurs) utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la sciure

de bois, la tourbe, la lignite, la houille, la cellulose [41], les résines échangeuses d'ions épuisées telles que les polymères styrène-divinyle benzène [42], et les résines phénol formaldéhyde [43], les pneus automobiles usagés [44, 45], les boues [46], et le marc de café [47]. Le charbon actif obtenu à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [48, 49, 50]. Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix et les noyaux de fruits, les coques d'amande [51, 52, 53], les noyaux d'olives ; les noyaux de pêches [54], et la coque de pécan [55, 56]. Les sous produits agricoles de grains et de coton sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : l'épi de maïs [57], cosses de riz [58] et cosses de graines de soja [59], les noyaux d'abricots [60], sont disponibles facilement dans beaucoup d'endroits.

II.7. Les applications des charbons actifs

Le charbon actif est un matériau stable, pratiquement inflammable en raison de l'absence de produits volatils et doué d'excellentes propriétés d'adsorption qui sont à la base de ses utilisations [61].

II.7.1 Adsorbant

Le charbon actif est un bon adsorbant, utilisé dans différents domaines :

- 1) Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces [61].
- 2) Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. Ce procédé est utilisé pour l'élimination des colorants [62].
- 3) Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables [63].

- 4) La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (Sucre, huiles végétales...) [63].

II.7.2 Catalyseur

Le charbon actif peut agir comme catalyseur dans différentes réactions grâce à ses propriétés. Les plus importantes applications industrielles de charbon dans ce domaine sont la production de phosgène et l'oxydation des gaz nocifs [64].

Autre domaines d'utilisation des charbons actifs :

- 1) Masques à gaz, filtres à cigarettes et filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (hotte de cuisine par exemple) ;
- 2) Dans l'industrie, les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nanomètres (nm) tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures :
Extraction de l'or de ses minerais, stockage de l'hydrogène (nano fibre de charbon actif).
 - ✓ Support pour métaux catalytiques ultra divisés (platine ou nickel sur charbon actif).
 - ✓ Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
 - ✓ Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare) [64].
- 3) Médecine :
 - ✓ Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol total
 - ✓ anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées.
 - ✓ Aigreurs d'estomac, aérophagies et flatulences.
 - ✓ Dans les cas de gastro-entérites, de gastralgies et dans les états d'infection de l'intestin accompagnés de constipation [64].

II.8. Synthèse des travaux réalisés sur l'adsorption du nickel sur charbon actif

Parmi les procédés physico-chimiques, l'adsorption est considérée comme l'une des Techniques de traitement la plus utilisée pour éliminer les ions du nickel (Ni^{2+}) à partir des eaux contaminées. Depuis longtemps, le matériau le plus sollicité pour ce procédé est le charbon actif [65]. Cependant, le charbon actif commercial possède quelques inconvénients majeurs comme le coût élevé à l'achat et à la régénération après saturation de l'adsorbant en polluant, ce qui a conduit les industriels et chercheurs à trouver d'autres alternatives autant efficaces que le charbon et moins coûteuses comme l'emploi de déchets naturels ou industriels. Beaucoup de ces matériaux ont été testés pour l'élimination des ions de nickel (Ni^{2+}) [66].

II.8.1. Généralités sur les noyaux de dattes et les métaux lourds

II.8.1.1. Généralités sur les noyaux de dattes

Les noyaux du palmier dattier sont des déchets de beaucoup d'industries de transformation des dattes. Ils constituent un sous-produit intéressant [67]. Par contre, seuls [68] se sont intéressés à la caractérisation des propriétés antioxydants des noyaux de dattes, ces derniers représentent une proportion de 6 à 15 % du poids total de la datte selon la variété et la qualité des dattes [69].

II.8.1.1.2. Définition

Le noyau de datte est de forme allongée et de grosseur variable. Son poids moyen est environ d'un gramme, il représente 7 à 30 % du poids de la datte. Le noyau de datte, enveloppé dans l'endocarpe membraneux, est constitué d'un albumen corné d'une consistance dure protégé par une enveloppe cellulosique (Figure II.12) [70].

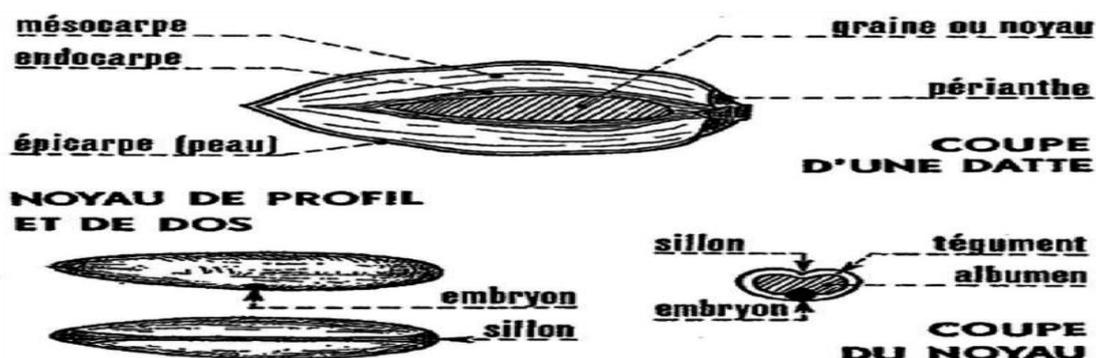


Figure II.10 : Datte et noyau du palmier dattier [71].

II.8.1.1.3. Caractéristiques physico-chimiques des noyaux de dattes (ND)

La caractérisation physicochimique et structurale nous semble nécessaire pour une meilleure compréhension des aptitudes technologiques à la valorisation des noyaux de datte. La composition chimique moyenne du noyau de datte selon différents auteurs et différentes variétés est rassemblée dans le tableau suivant [72].

Tableau II.2 : Composition chimique du noyau de dattes [72].

Composition chimiques	Teneur
Teneur en eau en %	7 à 19
Matière protéique (Shahal) (% MS)	2,29
Matière grasse en %	13,2
Sucres en %	4,4 à 4,6
Fibres en %	70
Polyphénols (% MS)	0,0215 à 0,0526
Minéraux : (%MS)	25,4- 28,9
• K	1,35- 1,87
• Ca	-
• Mg	6,74 – 9,36
• P	0,38- 1,48
• Na	0,22- 1,68
• Zn	-
• Cu	0,07 – 0,2
• Mn	0,06 – 0,09

II.8.1.1.4. Utilisation du noyau de dattes

Dans le palmier dattier tout est utilisable de sa racine aux noyaux. Ces derniers montrent également une large gamme de propriétés intéressantes leurs confèrent une possibilité d'utilisation dans différents domaines [73].

Les noyaux sont un sous produit intéressant de dattes. En effet, de ces derniers, il est possible de fabriquer de l'acide citrique et des protéines à l'aide des microorganismes suivants : *Candida lipolytica*, *Aspergillus oryzae* et *Candida utilis* [74]. Selon [75], le noyau de dattes torréfié peut être additionné à un boisson traditionnelle décaféinée qui peut substituer le café quand la caféine est une contrariété.

D'autres études révélées par indiquent qu'une telle boisson est aussi utilisée depuis longtemps dans le monde arabe, un mélange de poudre de noyau de dattes grillées de manière semblable avec la poudre du café comme une boisson chaude, cette dernière permet de réduire la caféine [76].

II.8.2. Définition des métaux lourds

Depuis plusieurs décennies, le terme « métaux lourds » est abondamment utilisé pour définir un groupe de métaux et métalloïdes liés à la contamination des sols et des eaux et à leur toxicité. L'expression « métaux lourds », assez imprécise, se base sur la densité chimique des métaux et est associée aux éléments dont la densité est supérieure à 3.5g/cm³ et qui ont un nombre atomique supérieur à 20. Les métaux lourds regroupent classiquement le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), l'étain (Sn), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le zinc (Zn). L'arsenic (As), qui est un métalloïde, bien que non métallique, sont souvent classés comme métaux lourds à cause de leur toxicité. La plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation « métaux lourds » celle d'« éléments en traces métalliques » ETM, qui caractérise les éléments qui sont principalement présents sous forme de traces dans l'environnement comme le cuivre, le chrome, le nickel, le plomb, le zinc et le cadmium [77].

II.8.2.1. Propriété physique et chimique de nickel

Nous résumons certaines propriétés physique et chimique de nickel dans ce tableau :

Tableau II.3: propriété physique et chimique de nickel [77].

Caractéristiques	Propriété physico-chimique
Numéro atomique	28
La masse atomique	58 ,71g .mol ⁻¹
Masse volumique	8 ,9g .cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	1453°C
Température d'ébullition	2732°C
Rayon ionique(van der waals)	0.124 nm
Chaleur spécifique	0 .109 Cal .g ⁻¹ . °C ⁻¹ à20°C

II.8.2.2. Utilisation

Le nickel entre dans la composition de plusieurs familles d'alliages métalliques. En dehors des aciers inoxydables (qui n'appartiennent pas à la famille des alliages de nickel mais à celle des aciers), les alliages de nickel peuvent être classés en trois catégories [78] :

- ✓ Les alliages fer-nickel
- ✓ Les alliages cuivre-nickel (cupronickels)
- ✓ Les superalliages

Des sels de nickel (hydrox carbonate, chlorure, sulfate, hypophosphite...) sont utilisés dans différentes industries telles que l'électronique, la catalyse, la galvanoplastie la cathode des piles alcalines et la bijouterie. En petites quantités, le nickel est essentiel, mais un surdosage provoqué par la consommation alimentaire due à la contamination des sols, il peut présenter un risque pour la santé [78] :

- Risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate
- Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz
- Embolies pulmonaires, Echec de naissance.
- Asthme et bronchite chronique Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement avec les bijoux.

Chapitre III:
Matériels et
Résultats discussion

Ce chapitre, est consacré à la préparation de charbon actif à partir des noix de datte pour élimination de nickel à différents concentrations (2000ppm-4000ppm et 6000ppm). Les fonctions de surface, les taux d'humidité, les taux de cendre, taux activations, et la conductivité, salinité, TDS, pH de charbon également déterminés.

III.1. Matériel :

III.1.1. Petite Matériel :

1. Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, béchers, pipettes, entonnoirs, éprouvettes, tubes à essai, flacons...etc.
2. Papier filtre.

III.1.2. Appareillage :

1. Spectrophotomètre UV-Visible 1800 (SHIMADZO) piloté par un ordinateur.
2. Agitateur (Jar teste) .
3. Une étuve type BINDER (maximum 400 °C).
4. pH mètre, type CONSERT (multé paramètre analysé).
5. Spectrophotomètre Infrarouge FTIR – de marque PERKIN ELMER PYE UNICAM.SP3-300.
6. Une Balance analytique type EHAIS.
7. Tamiseur à effet 3-D type AS200 basic.
8. Broyeur mixeur Waring Blendoe.
9. Four à moufles type LM 312.06.
10. Sulfate de nickel II hexahydrate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): $M=262,85\text{g/mole}$
11. Acide citrique Natural ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) : $M=192,124\text{g/mole}$ de concentration (0.1M)

III.2. Méthode :

III.2.2. Préparation des charbons actifs :

III.2.2.1. Traitement des noix : Le traitement des noix comporte 4 étapes physiques qui sont: le lavage, le séchage, le broyage et finalement le tamisage.



Figure III.1 : Noyaux de dattes brutes .

A. Lavage : Les noix sont laissées bouillir dans l'eau distillée pendant 20 minutes. Cette opération est répétée cinq (05) fois.

B. Séchage : Le séchage des matériaux a été réalisé au moyen de l'énergie solaire et aussi dans une étuve, à une température de 110 °C pendant 24 heures.



Figure III.2: Séchage des noyaux de datte dans l'étuve.

C.La carbonisation : La carbonisation est la décomposition thermique des matières organique les espèces autres que le carbone sont éliminées, on à introduit 300g du précurseur imprégner dans des creusé à une température de 250°C pendant 2h à une vitesse de montée de 10°C/min. Le but de la carbonisation est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une porosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation.



Figure III.3: carbonisation les noix de datte.

D. Broyage : Les noix sont broyées pour d'obtenir des matériaux homogènes, broyés à l'aide du broyeur de type mixeur Waring Blendoe.



Figure III.4: broyage des noyaux de datte.

E. Tamisage : Les tamisées des matériaux pour ne retenir que la fraction comprise entre 0,01 mm, par tamiseur à effet 3-D type AS200basic.



Figure III.5: tamisages des noyaux

III.2.2.2. Activation chimique par Acide citrique Natural ($C_6H_8O_7$).

Pour déterminer le volume d'activant le plus efficace d'Acide citrique ($C_6H_8O_7$) on utilise différents volumes de ($C_6H_8O_7$) avec une masse de charbon 5g et

maintenu en agité pendant 30 min pour l'homogénéisation les résultats obtenus indiqué dans le tableau ci-dessus :

Tableau III.1 : différents volumes de ($C_6H_8O_7$) pour l'activation chimique.

Volume d'activant (ml)	30	35	40	50
PH	7	7.05	6.93	6.92
Absorbance	0.071	0.063	0.073	0.075

L'acide citrique a été aussi cité en littérature pour l'activation de charbon 5g du charbon obtenu par carbonisation ont été mélangé avec une 50 ml de ($C_6H_8O_7$) de concentration 0.1N et maintenus sous agitation pendant 30 min. Le mélange est mis à l'étuve pendant 10 heures à 105°C.



Figure III.6: Agitation le charbon et Séchage dans l'étuve.

III.2.2. 3. Carbonisation

Le produit est ensuite mis dans le même four à moufle jusqu'à 600°C pendant 4 heures avec une vitesse de chauffage de 5°C/min et maintenu à cette température pendant une heure puis refroidissement à l'air libre.



Figure III.7: l'activation et séchage le charbon.

III.2.2.4. Lavage

Le produit obtenu est lavé avec une solution d'acide citrique (0.1N) pour éliminer les traces d'agent activant résiduel. Puis avec de l'eau distillée jusqu'à le pH varie entre ($6.8 \leq \text{pH} \leq 7$). La poudre récupérée après les lavages est très humide, elle est soumise à un séchage dans l'étuve à 110 °C pendant 24 heures, Le produit obtenu après l'activation chimique et la carbonisation est un mélange de poudre.

III.3. Analyse physico-chimiques des charbons bruts et charbons activé

III.3.1. La teneur en humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve [79]. On met 5 g de charbon actif dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repese.

Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante :

$$\% H = \frac{(M3-M2)}{M1} \times 100 \dots\dots\dots (III.1)$$

Où :

M1 : la masse initiale du charbon activé(CA) utilisée en (g).

M2 : La masse du creuset rempli après séchage en (g).

M3 : La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

III.3.2.la teneur en cendres

Pour l'incinération, 5 g de poudre d'échantillon sont mis dans une capsule en porcelaine puis incinérés dans un four à moufle à environ 250 ± 5 °C pendant 4 heures jusqu'à l'obtention d'une couleur grise, claire ou blanchâtre. Le taux de cendres est exprimé en pourcentage de la matière sèche [79].

$$\% \text{ MO} = \frac{(M_2 - M_4)}{M_1} \times 100 \dots\dots\dots \text{(III.2)}$$

La teneur en cendre exprimé en pourcentage est calculée après la détermination de la teneur en matière organique selon la formule suivante[79] :

$$\text{Cd} = 100 - \text{MO} \% \dots\dots\dots \text{(III.3)}$$

Soit :

MO % : Matière organique.

M₂ : Masse des capsules + prise d'essai (g)

M₄ : Masse des capsules + cendres (g).

M₁ : Masse de la prise d'essai (g)

III.3.3. Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau (III.2) suivant :

Tableau III.2 : détermination la teneur d'humidité H (%) et teneur en cendre Cd de charbon brut.

M ₁ (g)	M ₂ (g)	M ₃ (g)	M ₄ (g)	H(%)	Cd
5.003	29.965	29.831	25.545	2.6783	14.33

D'après le tableau ci-dessus, on remarque que le charbon brut des noix de dattes présente un taux d'humidité relativement faible ne dépasse pas 2.70% ; cette valeur correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100 °C. En revanche on constate que l'humidité est inversement proportionnelle à la taille des grains (diamètre des grains le plus petit ayant une humidité la plus élevée), ceci peut être

expliqué par le fait que le charbon le plus fin possède plus de surface de contact qui lui permet d'attirer plus de molécules d'eau.

La teneur en cendres est aussi faible, et que les déchets du palmier dattier présentent un faible contenu en cendres. On peut constater que ces derniers contiennent peu de composés inorganiques et par conséquent une majorité de composés organiques, ce qui favorise leurs utilisations comme matière première pour la production de charbons actifs.

III.3.4. Taux d'activation T_a (%)

Le taux d'activation T_a (%) est calculé selon l'équation suivant :

$$T_a (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times 100 \dots \dots \dots (III.4)$$

Avec :

$m_{initial}$: masse de l'échantillon avant activation (g) ;

m_{final} : masse de l'échantillon après activation (g) ;

T_a : taux d'activation (%).

Tableau III.3 : détermination le taux d'activation T_a (%)

mi	mf	Ta(%)
19.55	15.964	22.463

III.3.5. Analyse de charbon active et brute

Dans 15ml d'eau distillée, on introduit 5g du support de charbon active et charbon brut. Après agitation, le mélange est laissé repos pendant 30min, puis on mesure le PH de la solution surnageant, à la température ambiante à l'aide d'un PH-mètre de type CONSERT (multé paramètre analysé).



Figure III.8 :l'appareillé pH mètre, type CONSERT(multé paramètre analysé).

III.3.6. Résultats obtenus

Les résultats sont présentés dans le tableau (III.4) suivant :

Tableau III.4 : détermination la caractérisation de solution

	Charbon brute 250°C	Charbon active 600°C
Conductivités (us)	2.17-2.18	2.63-2.72
PH	4.80-4.82	9.95-10.08
Salinités (ppt)	1.05-1.07	1.61-1.63
TDS taux de solution minéraux (ppm)	1320-1332	1260-1284

D'après les résultats de pH présentés dans le tableau précédant, on constate que le charbon brut est de nature neutre car la valeur obtenue (4.82) est très proche de celle de l'eau distillée utilisée. Le pH du charbon carbonisé est un peu élevé (9,95) ; ceci peut être expliqué par le fait que la dégradation des noyaux de dattes lors de la carbonisation mène à des produits de nature basique. Pour le charbon actif, son pH est très proche de celle de l'eau distillée (7.00) suite aux lavages effectués en fin d'activation.

III.4. Préparation d'une solution

III.4.1. Préparation des solutions sulfate du nickel

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

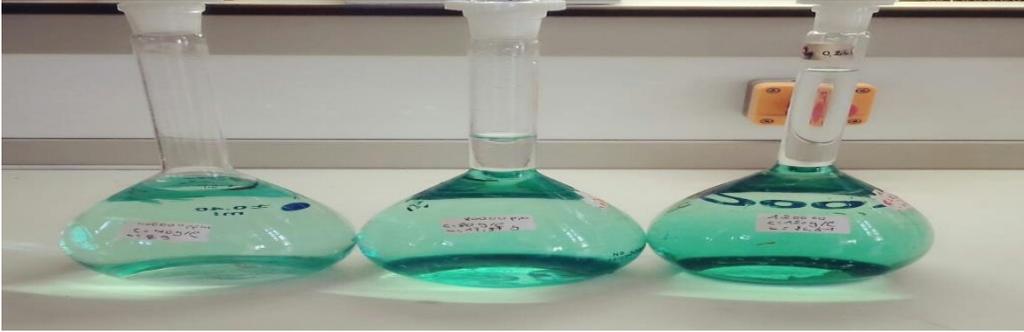


Figure III.9 : Préparation des solutions sulfate du nickel à différentes concentrations.

III.4.2. Spectroscopie UV-visible

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



Figure III.10 : Spectrophotomètre UV visible.

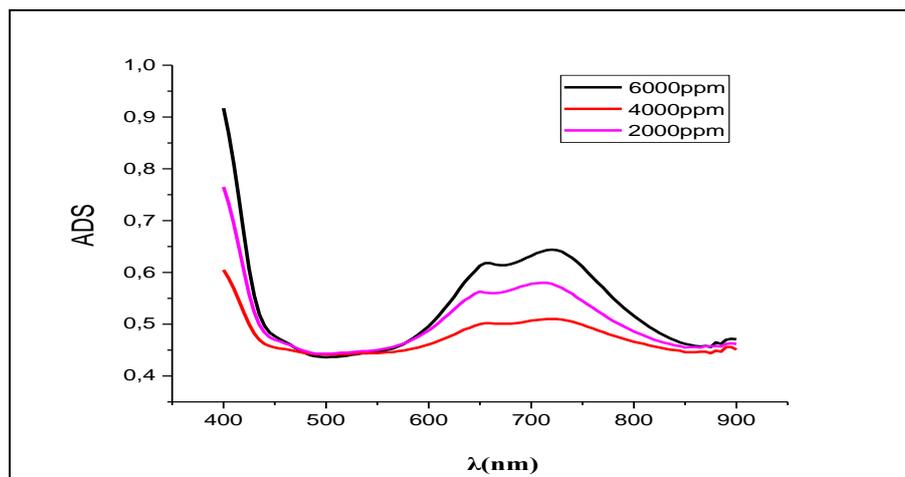


Figure III.11: spectre visible du nickel avec différentes concentrations.

Ainsi, les absorbances de solutions du nickel précédemment préparées sont mesurées à 720nm la courbe d'étalonnage montrée dans la figure (III.11).

La figure (III.12) présente d'une courbe d'étalonnage de charbon activé avec différents concentration du nickel :

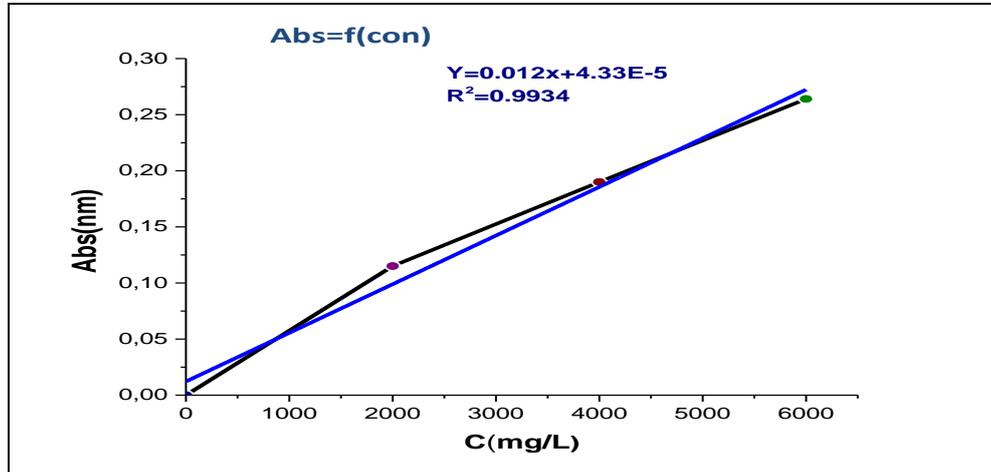


Figure III.12: la courbe d'étalonnage.

La concentration résiduelle de nickel est également à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV visible à 720nm. L'étalonnage que nous présentons sur la figure (III.12) un exemple d'étalonnage pour le composé testé.

III.5. Description des essais d'adsorption :

Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique (J'ar teste). L'adsorption est effectuée par mis en contact de charbon activé avec solution du sulfaté du nickel en phase aqueuse. Avec des quantités de charbon active utilisé dans des béchers d'un 150ml. Le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre est égal 1.5 heures (figure (III.13)).



Figure III.13 : Agitateurs (J'ar teste)

La quantité de sulfate de nickel adsorbée par unité de est masse charbon est calculée par la formule suivante :

$$qt = \frac{(c_0 - c_e) \times v}{m} \dots \dots \dots \text{(III.5)}$$

L'évolution du rendement d'adsorption du sulfate de Nickel à l'équilibre suivie par le paramètre :

$$R\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 \dots \dots \dots \text{(III.6)}$$

q_e : La quantité de soluté adsorbée (mg.g^{-1})

C_0 : Concentration massique initiale de soluté (mg.l^{-1})

C_e : Concentration massique de soluté (mg.l^{-1})

V: Volume de solution (L)

m : Masse d'adsorbant utilisé (g).

R% :le taux élimination (%)

III.6. Etude principale de l'adsorption du nickel sur charbon activé

III.6.1. Effet de la concentration initiale du nickel

L'effet de concentration initiale du sulfate de nickel sur l'adsorption par charbon de noix de datte a été étudié en variant la concentration initiale de 0 à 6000mg /L , en présence de 1g de l'adsorbant dans les solutions, et un temps de contact de 1.5 heures, le pH=7.02 ,V=120 tr /min et T=20.7°C(figure III.14).

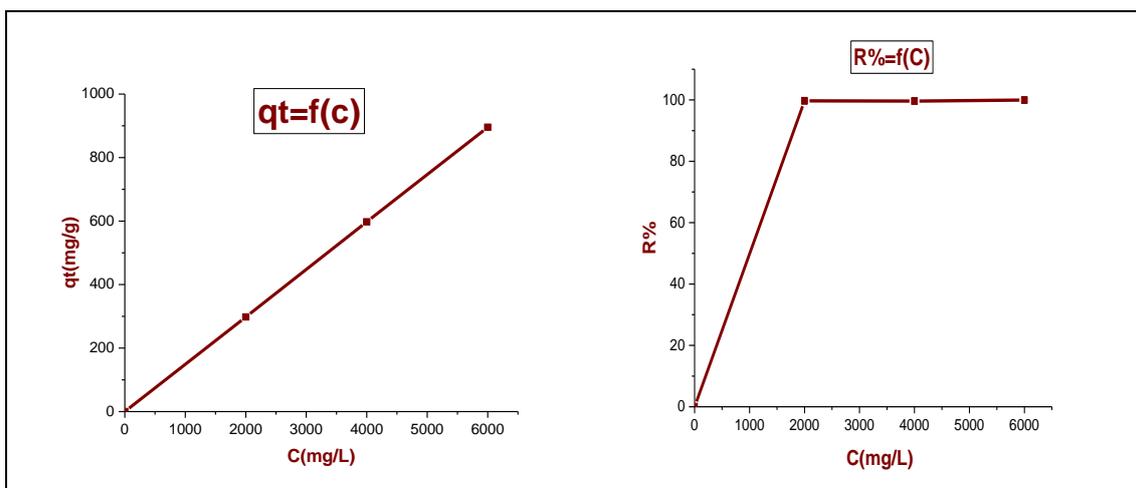


Figure III.14 : effet de concentration du nickel sur la performance d'adsorption sur charbon activé (noix de datte).

La figure (III.14) montre l'augmentation de quantité d'adsorbé avec l'augmentation de concentration de nickel jusqu'à un 6000mg/l et avec de pourcentage d'élimination du nickel à supérieur à 98% [80].

III.6.2. Effet de la masse d'adsorbant :

L'effet de la masse d'adsorbant (charbon activée) est présenté à différentes masses d'charbon (0.5 ,1 ,1.5,2g) mélangée avec 150ml de solution du nickel à une concentration initiale est égale à 2000mg/L, le PH=7 et T=20,7°C et v=120tr /min.

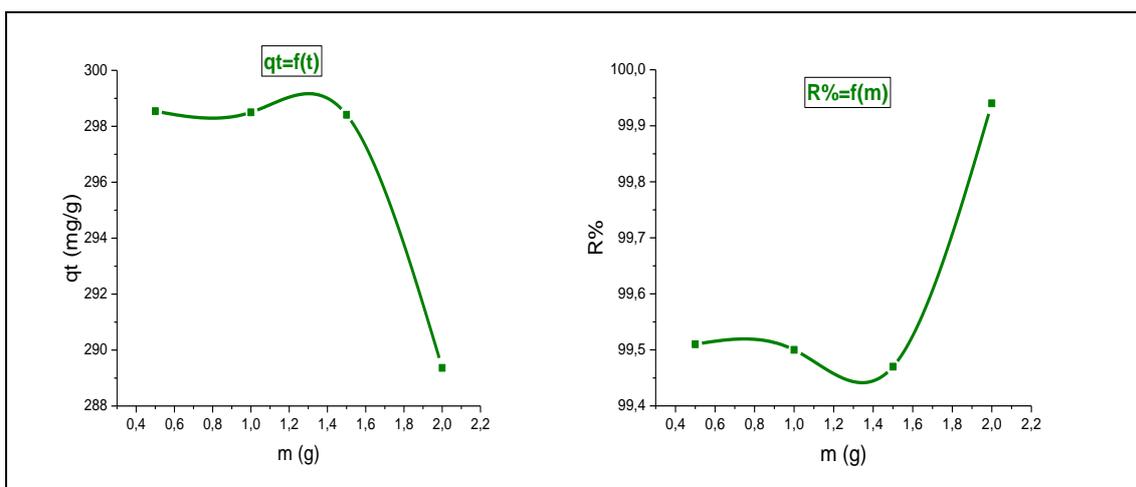


Figure III.15 : Effet de la masse d'adsorbant sur la sur la performance d'adsorption sur charbon activé.

La Figure III .15 donne la quantité du nickel adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant. Cette figure montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption pour conséquence l'augmentation de la quantité du nickel adsorbé. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, la quantité adsorbée par unité de masse diminue pourrait s'expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption [81 ,82].

Les courbes de la Figure III.15 montrent que le pourcentage d'élimination du nickel est pratiquement total (99.9%) pour ce charbon activé.

III.6.3. Effet du temps de contact

L'effet de temps de contact sur l'adsorption du nickel sur l'adsorbant, nous avons mis en contact pendant des intervalles de temps différent (15, 30 ,45 ,60 ,90 min) des solution de 150ml de solution de nickel à différentes concentrations d'adsorbat (2000 mg /l,4000 mg/l et 6000 mg/l) au PH=7 de la solution ,la solution a une température de 20.7°C ,sous vitesse d'agitation de 120tr /min.

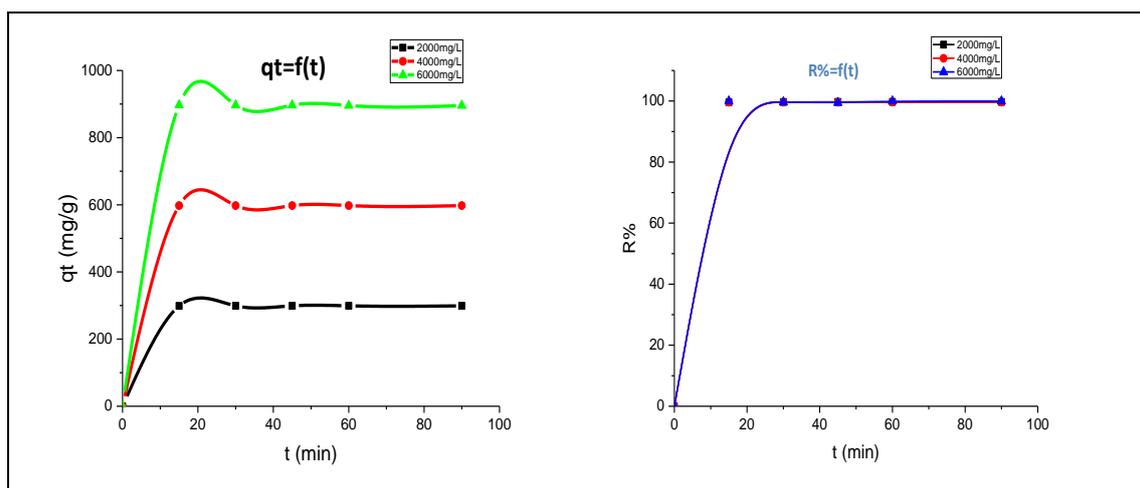


Figure III.16 : Effet du temps de contact sur la performance d'adsorption du nickel sur charbon activé.

L'étude de la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale qui présentée sur la figure III-16 montre que la quantité adsorbée de nickel est meilleure pour la forte concentration (950 mg/g). Nous observons que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation dans l'adsorption du nickel, même observation par des autres recherches [82].

Le pourcentage d'élimination nickel est supérieur à 95% par le charbon Activé synthétisé.

L'adsorption est rapide pendant les premières minutes de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restant après un certain temps [80]. Pour les temps de contact élevées la molécule elle besoin de temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant [95], pour le reste de la quantité non adsorbée est interprété par la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupés).

III.6.4.Effet de la température de solution

Nous avons suivi les cinétique d'adsorption du nickel pour une teneur initiale 2000mg /L et pour une masse 1g et PH égale 6.9 et différent température (313, 323 ,333 ,343 ,353 k°) et 1.5heures de temps de contact.

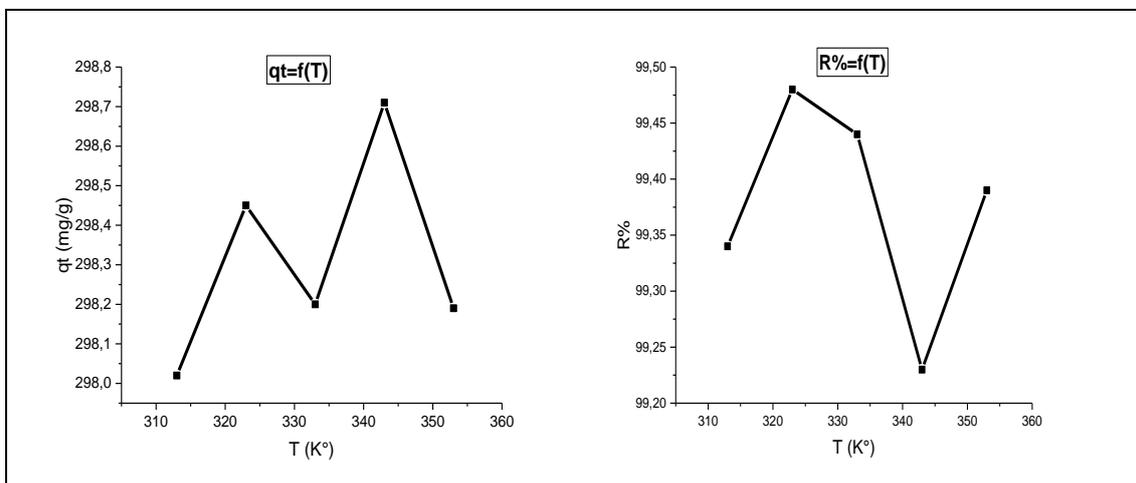


Figure III.17 : Effet de la température de solution sur la performance d'adsorption du nickel sur charbon activé.

Les résultats indiquent que l'adsorption s'est améliorée par augmentation de la température jusqu'à 67°C d'une capacité d'adsorption maximale (298.65mg/g) égale à (figure III.17). Cela signifie que la température a favorisé l'énergie cinétique des ions de nickel et par conséquent leur diffusion vers la surface du charbon. En revanche une augmentation de la température au delà de cette valeur cause une chute dans l'adsorption, ce phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, s'appelle la désorption [81 ,83].

III.6.5. Effet de vitesse d'agitation

L'effet de temps d'agitation est réalisé sous les conditions expérimentales suivantes : volume de solution 150 ml, concentration de nickel 2000ppm, masse de charbon 1 g est mesurée pour les temps de contact de 1.5 heures.

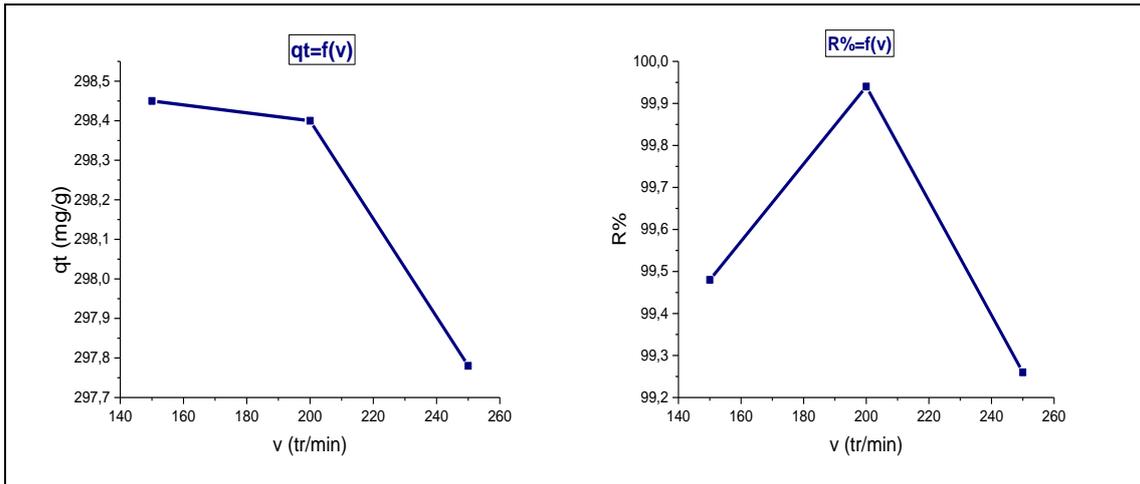


Figure III.18 : Effet de vitesse d’agitation de contact sur la performance d’adsorption du nickel sur charbon activé.

Les résultats obtenus (figure III.18) si indiquent l’effet de temps d’agitation sur l’adsorption dans le cas de charbon activé, la capacité d’adsorption maximale est égale 295.45 mg/g avec de temps d’agitation 150 tr/ min et de rendement supérieure a 99.9 %.

III.7. Modélisation des résultats expérimentaux

Les paramètres opérationnels ainsi que les isothermes représentatives des modèles choisis pour la présentation des résultats expérimentaux sont illustrés dans les figures (III.19) (III.20).

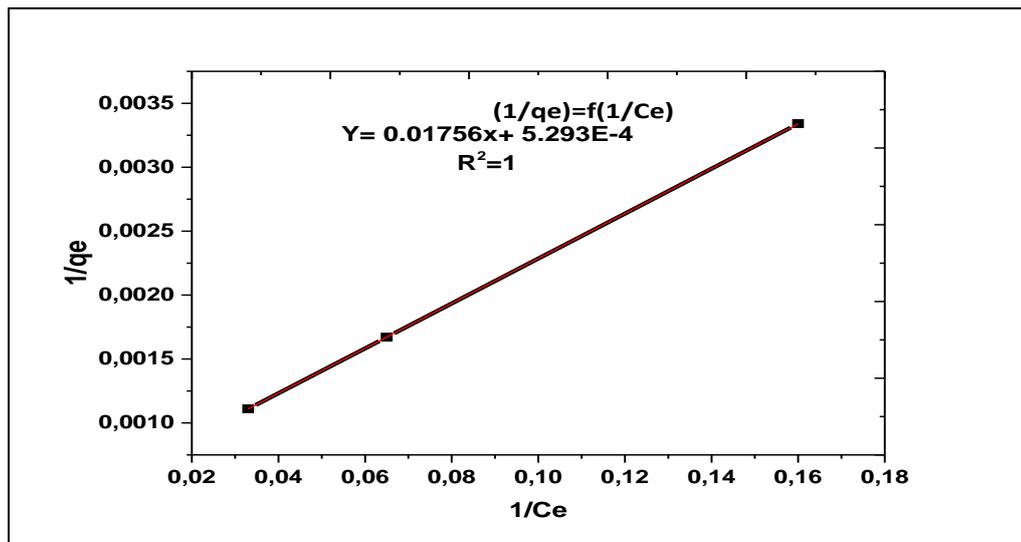


Figure III.19 : Isotherme de Langmuir.

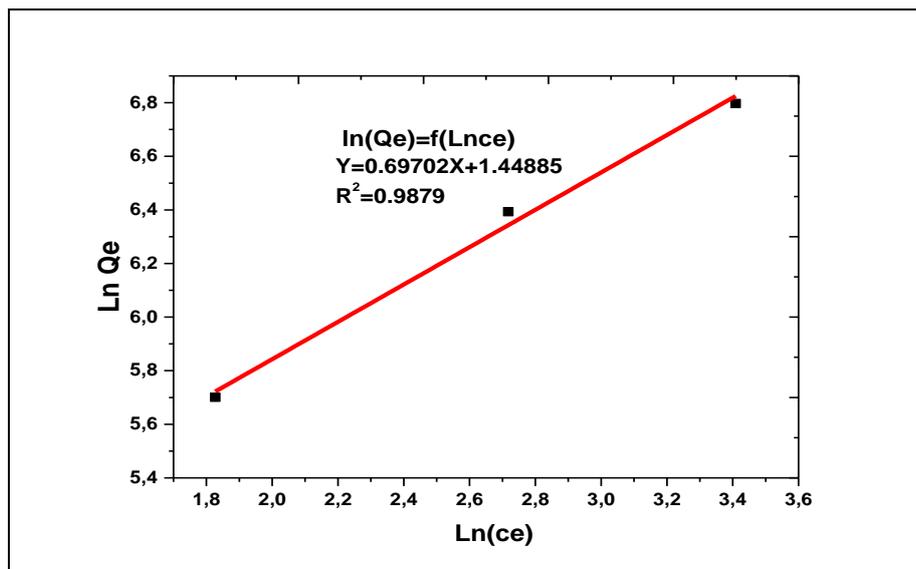


Figure III.20 : Isotherme de Freundlich.

L'ensemble des modèles à deux paramètres exposés dans la partie bibliographique. la méthode d'interprétation choisie a été de commencer par de simples tracés (logiciel L'origine) permettant de linéaires et d'évaluer si possible des valeurs des modèles.

Tableau III.5 : constantes relatives aux deux modèles

Langmuir			Freundlich		
K	b	R ²	K	n	R ²
0.030	0.01756	1	4.25	1.4346	0.9879

III.7.1. Model Langmuir

D'après le paramètre à l'équilibre RL définit comme suit [84].

$$RL = \frac{1}{1+bC_0} \dots \dots \dots (III.7)$$

On trouve $0 \leq RL \leq 1$ donc on peut dire que l'isotherme de Langmuir est favorable pour l'adsorption du nickel [99].

III.7.2. Model Freundlich

Le paramètre d'intensité $1/n$ indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité lorsque $1/n \leq 1$ l'adsorption est favorable et la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent [85].

III.8. Modélisation des résultats de l'adsorption

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

III.8.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898, il est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté (adsorbé) en fonction du temps [86].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (III.8)$$

- K1 : constante de vitesse (min⁻¹)
- Qe : quantité d'adsorbé à l'équilibre (mg /g).
- Qt : quantité d'adsorbé à l'instant t (mg/g).
- t : temps de contact (min).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots \dots \dots (III.9)$$

La valeur de k1 est obtenue à partir de la pente du tracé linéaire de $\ln(q_e - q_t) = f(t)$.

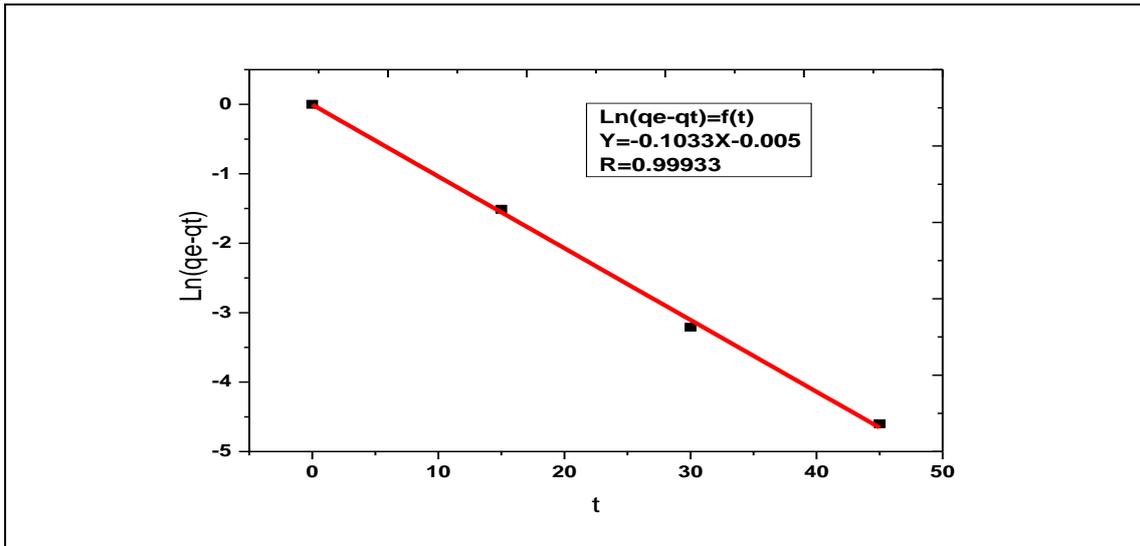


Figure (III.21): application du modèle de pseudo première ordre pour l'adsorption du nickel sur charbon activé (noyaux de dattes).

III.8.2 .Modèle cinétique de pseudo-second-ordre

Le modèle de pseudo-second-ordre permet de décrire correctement la fixation des molécules de soluté sur la surface solide du matériau. L'analyse des données cinétiques relève qu'un modèles d'ordre inférieur [86].

Ce modèle est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (III.10)$$

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

q_t : quantité adsorbée à l'instat t (mg /g).

t : Temps de contact (min).

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

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (III.11)$$

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

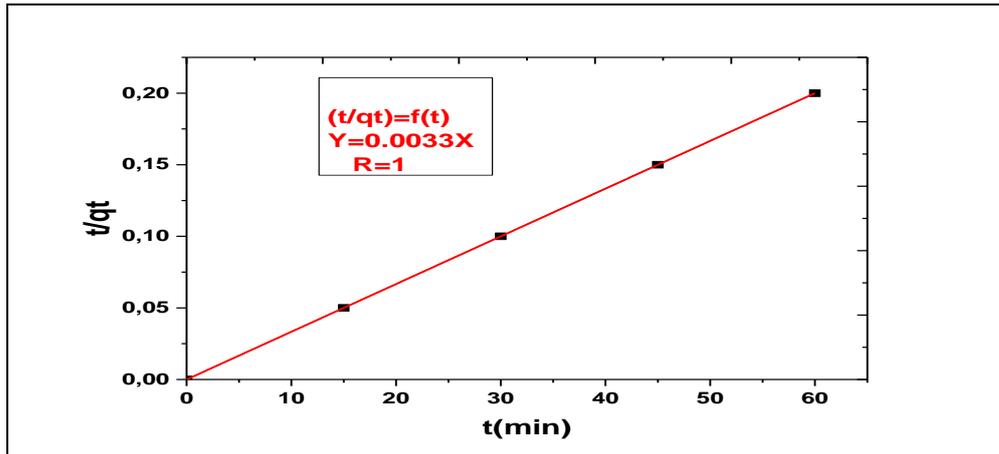


Figure III.22: application du modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption du nickel sur charbon activé.

Tableau III .6 : Les valeurs des constantes de vitesse de l'adsorption du nickel de pseudo-premier et second ordre et coefficients de corrélation.

Cinétique de pseudo -première- ordre			Cinétique de pseudo- second -ordre		
q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
0.995	0.1033	0.99933	303.03	0	1

Les résultats obtenus ont indiqué que le pseudo –second-ordre est la meilleure corrélation pour les données d'adsorption.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

L'étude des mécanismes de l'adsorption de métaux lourds de sulfate de nickel sur le charbon actif préparé par les noyaux de datte a fait l'objet de ce travail. Les résultats obtenus relatifs à la cinétique et les isothermes d'adsorption ont été exploités pour expliquer le mode fixation de la substance chimique sur l'adsorbant. Pour tester la performance de ce matériau, plusieurs essais d'adsorption de la substance (NiSO_4) sur charbon actif préparé à partir de noyaux de datte, ont été effectués en prenant en compte l'influence de quelques paramètres physico-chimiques opératoires.

Les résultats montrent que :

- ✓ L'augmentation de la concentration initiale du NiSO_4 entraîne une augmentation du rendement et la capacité d'adsorption.
- ✓ Le pourcentage d'élimination du NiSO_4 augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant.
- ✓ Les résultats montrent que l'adsorption est rapide et l'efficacité maximale atteinte après 60 min d'adsorption.
- ✓ Le rendement d'élimination du nickel diminue avec l'augmentation de la vitesse d'agitation.
- ✓ L'étude de l'effet de température montre que le processus d'adsorption du Ni par le charbon actif est exothermique.
- ✓ Les résultats expérimentaux de cette étude sont compatibles avec le modèle de Freundlich.
- ✓ La modélisation de la cinétique a révélé sa conformité au modèle pseudo-second ordre.

Les résultats de ce travail de recherche, montrent que le charbon à base de noyaux de datte activée peut être utilisé comme charbon de traitement dans les industries textiles.

Références

- [1] **SEDIRA N**, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras,2012
- [2] **P Wuithier**, Raffinage et génie chimique, Édition Techno. Paris, 1972.
- [3] **M .Hemati**,notes de cours de l'adsorption industrielle .
- [4] **Moulay-Rachid BABAA** ,Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les monotubes de carbone mono -et multi parois ,thèse de doctorat en physiques et chimie de la matière et des matériaux,université Henir Poincaré-Nancy-I , 2004.
- [5] **DJEBBAR Mustapha** ,**Argile de Maghnia** : purification et adsorption de polluants,thèse de doctorat en sciences, université d'Oran ,2014.
- [6] **YAHIAOUI Nouara**,Etude de l'adsorption des compses phénoliques des margines D'olive sur des carbonaté de calcium Hydroxypatite charbon actif,Mémoire de magister en chimie , Université Mouloud Mammeri Tizi ouzo,2012.
- [7]**KANOURI Rima et LABIDE Abdelhamid** ,Adsorption du phénol sur la bentonite de maghnia, académique en génie des procédés, université kasdi Manbah Ouargla,2013.
- [8]**OUBAGHA Noura** ,décontamination des eaux contenant les colorants texites et les Adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, mémoire de magister en chimie, université Mouloud Mammeri Tizi ouzou,2011.
- [9] **S. Kushwaha H. Soni , V. Ageetha et P. Padmaja** «An Insight into the production, characterization, and mechanisms of action of low-cost adsorbents for removal of organics from aqueous solution», critical Reviews in Environmental Science and Technology2013, 43, pp 443–549
- [10] **N.Yahiaoui**, « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif », mémoire de magister, université de Tizi Ouzou2012
- [11]**N.Bougdah**, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », mémoire de magister, université de Skikda 2007.
- [12] **DERAFA Garmia**,synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée application à l'adsorption des colorants cationique ,mémoire de magister en génie des procédés ,université Ferhat Abbas-Sétif-I ,2014 .
- [13]**AL MARDINI Fadi**, Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux-effet compétiteur des matières organique naturelles, thèse de doctorat en chimie et microbiologie de l'eau ,université poitiers,2008.
- [14] **Scacchi C., Bouchy M., Foucaut J.F., O. Zahraa et Fournet R.** Cinétique et catalyse, 2 ème Edition, Lavoisier, (2011). p : 373.

- [15] **Chitour C.E.**, Physico-chimie des surfaces (l'adsorption gaz-solide et liquidesolide), 2ème Edition, Tome 2, (2004). p : 344.
- [16] **Limousin G., gaudet J.-P., Charlet L., Szenknet S., Barthèse V., Krimissa M** Sorption isotherms : areview on physical bases, modelling and measurement", *AppliedGeochemistry*, .(2007), 2, pp : 294-275.
- [17] **Gimbert F., Crini N.M., Renaut F., BadotP.M. and Crini G.**, Adsorption isothermmodels for dyeremoval by cationized starch-based material in a single component system:Erroranalysis, *Journal of Hazardous Materials*(2008).
- [18] **Lamri N.** Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine. (2010),
- [19] **AKSU Z.** Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the Batch biosorption of lead (II) ions onto *Chlorellavulgaris*, *Process Biochem.*, 38, p : 89–99(2002),.
- [20] **Chouchane T.**, , Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytique, Thèse de doctorat, Université de Annaba(2009)
- [21] **Giles et al**, ont classé les isothermes d'adsorption en phase liquide/solide, en quatre groupes principaux. Vol 47, p755-765, 1974 .
- [22]**A.Dabrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak.**Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. *Chemosphere*, 58(2005)1049-1070.
- [23] **Boudrahem F** « Contribution à l'étude de l'adsorption des ions pb (+II) par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé », thèse de magistère, université de Bejaïa, Algérie. (2006).
- [24] **F. Rouesac, A. Rouesac**, «Analyse chimique, méthode et technique instrumentales modernes », édition Dunod, Paris (2000).
- [25] **N. Barka**, «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté», thèse doctorat, Agadir,2008
- [26] **W.Rudzinski, A William. Steele, G. Zgrablich**, «Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous solid Surfaces», Publisher : Elsevier Science et Technology Books (1997).
- [27]**V.Fierro Torné-Fernández, A.Celzard**, *Microporous and mesoporous Materials* (101), p419-431,2007.
- [28]**W. T.Tsai, Y.M.Chang, C.W. Lai, C.C. Lo**, *Applied clay Science* 29(2005)149-154.

- [29] **E. Koller**, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD. Avril (2005) 364-366
- [30] **Sedira N.** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras 2013.
- [31] **P. Mouchet**, « Traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes », technique de l'ingénieur, 2000, p 1171
- [32] **C. Cardot**, « les traitements de l'eau » édition ellipses 1999, p. 89-95
- [33] **Byrne C, Nagle D.C.**, Carbonized wood monoliths-characterization, *Carbon*, 1997, volume 35, p.267-273.
- [34] **Slasli M, Jorge M, Stoeckli F, Seaton N.A.**, Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content, *Carbon*, 2004, volume 42, p. 1947-1952.
- [35] **Manivannan A, Chirila M, Giles N.C, Seehva M.S.**, Microstructure, dangling bonds and impurities in activated carbons, *Carbon*, 1999, volume 37, p. 1741-1747.
- [36] **Wigmans T.**, Industrial aspects of production and use of activated carbons, *Carbon*, 1989,
- [37] **F. Benamraoui**, « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture », mémoire de magister, UFAS 2014.
- [38] **N. Bouziane**, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine 2007.
- [39] **M. L. Sekirifa, M. Hadj -Mahammed**, Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issue de noyau de dattes et un charbon actif commercial, Laboratoire d'analyses physico-chimiques Université de Ouargla, Article N° 23 ,juin(2005),pp55-59 .
- [40] **V. Fierro, G. Muniz, A.H. Basta, H. El-Saied, A. Celzard.** Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid. *J. of Hazard. Mater.* 2010, volume 181pp 27-34.
- [41] **K. Gergova, N. Petrov, S. Eser.** *Carbon* 1994 ,volume 32(4), p .693-702.
- [42] **R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez.** Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.* 2012, volume 211, pp310-317.
- [43] **Von Blucher, H. and De Ruiter De.** Process for producing granulated activate carbon. USA, 1999.
- [44] **Teng, H. and Wang, S-C.** Preparation of porous carbons from phenol formaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon* 2000, volume 38, p. 817-824.

- [45] **Whittaker, M.P.M and Grindstaff**, Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. USA. 1974.
- [46] **Teng, C.L. and Wang F-S.** Intermittent contiguous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefor,1999. USA.
- [47] **Khalili, N.R., Arastoopour, H., and Walhof, L.K.** Synthesizing carbon from sludge. US A 2000,p. 30,922.
- [48] **A. Nanane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal.** Dermination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄. *Journal of Hazardous Mterials*, 2005, 189-194.
- [49] **Laila B. Khalil.** Adsorption Sci. and Technol., (2004),volume17(9).
- [50] **K. Gergova, N. Petrov, S. Eser.***Carbon* 1994,volume 32(4), p.693-702.
- [51] **F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete.** *Carbon* 2005,23(1) p. 19-24.
- [52] **Laine, J. and Calafat, A.** Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shells catalyzed by potassium. *Carbon*1991,volume 29 ,p. 949-953.
- [53] **Mozammel, H.M. Marsahiro, O., and SC. B.** Activated charcoal from coconut shell using ZnCl₂ activation. *Biomass and Bioenergy*2002, volume 22 ,p.397-400
- [55]**Rodriguez-Reinoso, F.J. and Molina-Sabio, M.** Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation : An overview. *Carbon* 1992,volume 30 p. 1111-1118.
- [56] **Ahmadena, M., Marshall, W.E., and Rao, R.M.** Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products. Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining.Louisiana state University ,Baton Rouge2000
- [57] **Shawabkeh, R., Rackstraw, D.A., and Bhada, R.K.** Activated Carbon feedstock.. US A, 2000, p.225,256.
- [58] **E. Demirbas a, M. Kobya b, M.T. Sulak b,** Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon, *Bioresource Technology*2008. Volume 99 , p.5368–5373
- [59] **Mansooreh Soleimani, Tahereh Kaghazchi** Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of olives stones – An agricultural waste. *Bioresource Technology* 2008,volume 99 , p.5374–538.
- [60] **S.BEKKOUCHE,** Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO₂ P25. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons, diplôme de Doctorat, Université Mentouri Constantine, (2011/2012).
- [61] **N. Bouziane.** Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de magister en Chimie , Université mentouri de constantine2007, p 4-5,16.

- [62] **M. Salah**, préparation et caractérisations d'un charbon actif à partir d'un bitume d'origine pétrolière activation par voie chimique. Mémoire de master en chimie industrielle , Université constantine 2015 .
- [63] **F.Julien**, Contribution a l'étude des mécanismes de l'adsorption de molécules organiques sur différents types de charbons actifs, Thèse de Doctorat de Chimie et Microbiologie de l'eau, Université de Poitiers(1994),.
- [64] **Young**. Encyclopedia of Chemical Technology 17, Nuts, Kirk-Othmer 1996, p 521-579.
- [65] **A. Gürses . Dogar C. Yalcin M. Acikyildiz M. Bayrak R and Karaca S**. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. Journal of Hazardous Materials B, 2013, p217–22p.
- [66] **M. Bagane et S.Guiza** . Elimination d'un métal des effluents de l'industrie textile par adsorption Ann. Chim. Sci. Mat. .(2000), 25, p.615-626
- [67] **J.A. Menéndez-Díaz , I. Martín-Gullón**, Interface Science and Technology, Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation Edited by Teresa J. Bandoz The City College of New York, USA, 2007, p. 572.
- [68]. **Bagreev A, Bandoz T.J.**, On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air On Catalytic Carbonaceous Adsorbents, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44, p.530-538
- [69] **Nouacer S**. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau. Thèse de doctorat (LMD). Université Badji mokhtar – Annaba 2015.
- [70] **Yacoumi S., Tien C**, Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions, Kluwer Academic Publisher, Boston. 1995.
- [71] **Jassim, S. A. A. & Naji, M. A.** In vitro evaluation of the antiviral activity of an extract of date palm (*Phoenix dactylifera* L) pits on a pseudomonas phage., Evid-Based Compl. Alt. Med 2010 volume (7), pp 57–61.
- [72] **Rahman, M. S., Kasapis, S., Al-Kharusi, N. S. Z., Al-Marhubi, I. M. & Khan, A. J.** Composition characterization and thermal transition of date pits powders., J. Food Eng 2007, volume 80, pp1–10.
- [73] **Al-Turki, S. M. (2008)**. Antioxydant propriétés of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) cultivars. proquest ,Uk,p 113 .
- [74] **D. Philippe, 2013**« Renaturation des berges de cours d'eau et phytoremédiation », Edition les presses agronomiques de Gembloux
- [75] **Al Chaira N., Ferchichi A., Mrabet A., Sghairoun M., 2007**. Chemical Composition of the Flesh and the Pits of Date Palm Fruit and Radical Scavenging Activity of Their extracts. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, volume 10(13), pp. 2202-2207.
- [76] **Barreveld W H.,.** Date Palm Products. Agricultural Services Bulletin, 1993 N° 101, FAO, Rome, p39

- [77] **Jassim S.A. A., Naji M.A., 2007.** In vitro Evaluation of the Antiviral Activity of an Extract of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Pits on a *Pseudomonas* Phage. General Authority for Health Services for the Emirate of Abu Dhabi.
- [78] **Acourene S., Tama M.,** Caractérisation physicochimique des principaux cultivars de datte de la région de Ziban. *Revue recherche Agronomique*, Ed. INRAA, 1997. Volume 1, pp. 59-66.
- [79] **M. J. Ahmed, S. K. Dhedan.** Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*. 317 (2012) 9-14.
- [80] **S. Bouranene,** Le Charbon Actif, document HYDROSID, Société Algérienne de Traitement des eaux, Annaba. Algérie. (2002)
- [81] **S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, M. Cherifi,** Valorisation d'un résidu naturel lignocellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes, *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*. (2007) 187 – 192
- [82] **M. L. Sekirifa, M. Hadj -Mahammed,** Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issue de noyau de dattes et un charbon actif commercial, *Laboratoire d'analyses physico-chimiques Université de Ouargla, Algérie*. 23 (2005) 55-59.
- [83] **J. Omlin, L. Chesaux,** Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, *Mémoire de Master 2, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Suisse*. (2010).
- [84] **ozacarm, M, sengil, I.A,** 2003 adsorption of reactive dyes on calcined alunité from aqueous solution , *J ;Hazard, Mater v(98) : 211-224.*
- [85] **Aksu, Z., 2002,** determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ion onto *Chlorella vulgaris* process *bioch v(38): 89-99.*
- [86] **DERAFA Garmia ,** synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques , mémoire de magister en génie des procédés université Ferhat abbas-Sétif ,2014)

Résumé

Le travail réalisé dans ce mémoire ont pour but tester charbon des noyaux de datte dans le cadre d'éliminer métaux lourds (NiSO_4)₂. L'étude est suivie par l'influence des paramètres expérimentaux (concentration initiale, temps de contact et la masse d'adsorbant, la vitesse d'agitation, et la température) sur le pouvoir adsorbant (charbon de datte) étudiée vis-à-vis de les métaux lourds. Et les caractéristiques physico-chimiques des noyaux de datte en cherchant l'effet de carbonisation et de son procédé sur leurs caractéristiques. Pour cela, la mesure d'humidité, des cendres et Taux d'activation et de pH et TDS (taux de solution minéraux), Conductivités et Salinités à été réalisée pour la poudre des noyaux de datte après carbonisation, été préparés par activation chimique par acide citrique .

Les résultats ont montré que le modèle de Freundlich est approprié pour cette technique, Le modèle de pseudo seconde ordre décrit parfaitement la cinétique d'adsorption pour le charbon actif utilisé.

Mots clés: adsorption, charbon actif, métaux lourds (sulfate de nickel) , noyaux de datte ,Conductivités,Salinités d'humidité etcendres ,TDS (taux de solution minéraux).

Summary

The aim of the work carried out in this thesis is to test charcoal from date nuclei in the context of eliminating heavy metals (NiSO_4)₂. The study is followed by the influence of the experimental parameters (initial concentration, contact time and mass adsorbent, stirring speed, and temperature) on the adsorbing power (date charcoal) studied with respect to heavy metals. And the physic-chemical characteristics of date stones by looking for the effect of carbonization and its process on their characteristics. For this, the measurement of humidity, ash and Activation rate and pH and TDS (rate of mineral solution), Conductivities and Salinities was carried out for the powder of date stones after carbonization, were prepared by chemical activation.

The results showed that the Freundlich model is suitable for this technique. The pseudo second order model perfectly describes the adsorption kinetics for the activated carbon used.

Key words: adsorption, activated carbon, heavy metals (nickel sulphate), date stones, Conductivities, Humidity and ash salinities, TDS (rate of mineral solution).