

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

بسكرة في: 2024/06/10

جامعة محمد خيضر - بسكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم الكيمياء الصناعية

إذن بإيداع مذكرة الماستر بعد التصحيحات

أنا الممضي أسفله الأستاذ: خالد عثمان

الرتبة: MCB

أستاذ مشرف على مذكرة ماستر - للطلاب (ة): مسرة لبني و زبير ليندة

الشعبة: هندسة الطرائق

التخصص: هندسة كيميائية

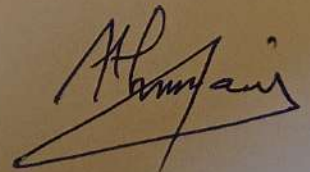
عنوان: Etude expérimentale de l'adsorption
du polluant inorganique a base
de biomasse

أرخص بإيداع المذكرة المذكورة.

رئيس لجنة المناقشة



الأستاذ المشرف



ملحق القرار رقم: 93 المؤرخ في: 20 جويلية 2016

الذي يحدد القواعد المتعلقة بالرقابة من السرقة العلمية ومكافحتها

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

مؤسسة التعليم العالي:

نموذج التصريح الشرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لانجاز بحث

أنا الممضى أدناه،

المستند: لبيدتها... الصفه: طالب، استاذ بلوچ، باحث دائم: طالب.....

الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم: ٢٣.١.٤.٥.٦.٧.٨.٩.١٠.١١.١٢.١٣.١٤.١٥.١٦.١٧.١٨.١٩.٢٠.٢١.٢٢.٢٣.٢٤.٢٥.٢٦.٢٧.٢٨.٢٩.٣٠

المسجل بكلية العلوم... ويتكهنه لوجيا... قسم... السنة الخامسة... الخ

و المكلف بإنجاز أعمال بحث (مذكرة التخرج ، مذكرة ماستر ، مذكرة ماجستير ، أطروحة
دكتوراه)، عنوانها: Etude expérimentale de l'adsorption
du polluant inorganique à basse de biomasse

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه.

التاريخ: ٢٠٠٦/١٠/٢٠

إمضاء المعنى

[Signature]

ملحق القرار رقم: 933 المؤرخ في: 28 جويلية 2016

الذي يحدد القواعد المتعلقة بالرقابة من السرقة العلمية ومكافحتها

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

مؤسسة التعليم العالي:

نموذج التصريح الشرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لانجاز بحث

أنا الممضي أدناه،

السيد: بن عبد الوهاب ...الصفة: طالب، استاذ باحث، باحث دائم: د. بن عبد الوهاب

الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 20.97.20.573 والصادرة بتاريخ 2023/10/12

المسجل بكلية علوم و تكنولوجيا ... قسم ... هذه ... لبطاقة ...

و المكلف بإنجاز أعمال بحث (مذكرة التخرج ، مذكرة ماستر ، مذكرة ماجستير ، أطروحة
دكتوراه)، عنوانها: Etude expérimentale de l'adsorption du polluant inorganique à base de biomasse

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات
المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في انجاز البحث المذكور أعلاه.

التاريخ: 2021 / 06 / 21

إمضاء المعنى





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 :

ZOUBIR LINDA

BESRA LOUBNA

Le : lundi 2 juin 2025

Etude expérimentale de l'adsorption du polluant inorganique à basse de biomasse

Jury :

Mr.	Laiadi Djemoui/ Athmani Khaled	MCB	Université de Biskra	Encadreur
Mr	Merzougui Abdelkrim	Pr	Université de Biskra	Président
Mr	Guettaf Temam Elhachmi	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2024- 2025



Dédicace

Je rends tout d'abord grâce à Dieu tout-puissant pour sa miséricorde infinie, sa guidance et ses bénédictions tout au long de ce parcours.

Je dédie ce travail à mes parents bien-aimés **"Meftah"** et **"Baya"** pour soutien constant et leurs prières qui m'ont porté jusqu'ici.

À mes sœurs : **"Fella"**, **"Zoulikha"**, **"Jihad"** et **"Abir"**, ainsi qu'à mes frères : **"Issam"**, **"Khaled"**, **"Hamza"** et **"Charaf elddine"** merci pour votre affection, votre patience et votre inspiration.

À mes amis et mon amie **"Inas"**.

Ainsi qu'à ma binôme et sœur **"Loubna"**, merci d'avoir été là.

Linda

Dédicace

Avant tout, je remercie ALLAH, le Tout-Puissant, de m'avoir accordé la force, le courage et la volonté pour mener à terme ce travail.

Je tiens à dédier ce modeste travail à ceux qui me sont les plus chers.

Mes parents :

Khelil et Hasina, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse.

Mes chères sœurs : Fatoume et Linda pour leur encouragement permanent et leur soutien moral.

À mes chers frères : Mounir, Toufik, Mohamed et Nassim, pour leur soutien et leur encouragement.

À tous mes amis de près ou de loin surtout : Linda, Ines, Ibtissam, Roumaissa

Et Madiha.

J'espère que ce travail sera l'exaucement de mes soi-disant désirs et, grâce à votre soutien constant, merci d'avoir toujours été là pour moi.

Loubna

Remerciement

Nous tiens remercier tout d'abord mon dieu Allah qui m'a donnée la force, et la volonté, Pour accomplir ce travail.

Nous tiens à remercier vivement mon encadreur Dr : **Laiadi Djemoui**

Nous remercions énormément M : **Makhloufi Islam** et **athmani khaled** pour les efforts déployés et pour vos conseils précieux.

Nos remerciements sont aussi les membres du jury Pr : **Merzougui Abdelkrim** et **Guettaf Temam Elhachmi**.

qui nous ont fait l'honneur d'accepter de juger notre travail.

Nous tenons également à remercier tous mes enseignants du département de Génie des Procédés de l'université **Mohamed khider Biskra** pour les connaissances acquises et les conseils prodigués au cours de ces années.

Enfin nous remercions, tous les amis, les collègues et toutes personne qui nous ont encouragé et soutenu de près ou loin durant réalisation de notre.

Merci à tous et toutes...

ملخص

يعد البحث في تقنيات امتصاص الكربون المنشط موضوعاً مهماً. حيث يهتم الباحثون بشكل متزايد بتحضير الكربون المنشط بخصائص محددة. ويشهد استخدام المنتجات الثانوية الزراعية حالياً نمواً ملحوظاً، نظراً لجودتها الاقتصادية والبيئية. والهدف من هذا العمل هو دراسة تصنيع وامتزاز الكوبالت باستخدام الكربون المنشط المحضر من المخلفات الزراعية، ولا سيما أوراق النخيل. يتم تنشيط الفحم عن طريق الكربنة عند درجة حرارة 400 درجة مئوية. كما استخدم التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) لتوصيف الكربون المنشط المحضر. ركزت الدراسة على تأثير مختلف العوامل مثل كمية المادة الماصة ودرجة الحموضة ووقت التلامس والتركيز الابتدائي للكوبالت. أظهرت النتائج التجريبية أن الكربون المنشط فعال جداً في امتزاز أيونات الكوبالت من المحاليل المائية. يتوافق الامتزاز مع متساوي حرارة فرويندليتش ويتبع حركية الامتزاز من الدرجة الثانية شبه الزائفة.

كلمات مفتاحية:

فحم نشط، امتزاز، كوبالت، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، حركية

Résumé

La recherche sur les techniques d'adsorption par charbon actif est un sujet d'actualité. De plus en plus, la préparation de charbons activés ayant des caractéristiques spécifiques suscite l'intérêt des chercheurs. La valorisation de sous-produits agricoles connaît actuellement un essor remarquable, en raison de leur viabilité économique et environnementale. Ce travail vise à la fabrication et l'adsorption de cobalt à l'aide de charbon actif à partir des résidus agricoles, notamment les feuilles de palmier dattier. Le charbon est activé par carbonisation à une température de 400 °C. La spectroscopie infrarouge (FTIR) a été utilisée pour caractériser le charbon préparé. L'étude a porté sur l'impact de divers paramètres comme la quantité d'adsorbant, le pH et la durée du contact, la concentration initiale du cobalt. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que le charbon actif est bien efficace pour l'adsorption des ions cobalt à partir des solutions aqueuses. L'adsorption se conforme à l'isotherme de Freundlich et suit une cinétique d'adsorption de pseudo-deuxième ordre.

Mots-clés :

Charbon actif, adsorption, cobalt, FTIR, cinétique

Abstract:

Research into activated carbon adsorption techniques is a highly topical issue. Researchers are increasingly interested in the preparation of activated carbons with specific characteristics. The valorization of agricultural by-products is currently enjoying remarkable growth due to its economic and environmental viability. The aim of this work is to study the preparation and adsorption of cobalt using activated carbon from agricultural residues, in particular date palm leaves. The activated carbon is activated by carbonization at a temperature of 400°C. Infrared spectroscopy (FTIR) was used to characterize the prepared activated carbon. The study focused on the impact of various parameters such as adsorbent quantity, pH, contact time, and initial cobalt concentration. The experimental results obtained showed that activated carbon is highly effective in adsorbing cobalt ions from aqueous solutions. Adsorption follows the Freundlich isotherm and pseudo-second-order adsorption kinetics.

Keywords:

Activated carbon, adsorption, Cobalt, FTIR, kinetics.

Liste des figures

Figure 1-1 : Structure compacte de Co : à gauche (a) - Co et (b) -Co et à droite.	12
Figure 2-1 : Illustration des deux phénomènes de sorption : adsorption et absorption.....	18
Figure 2-2 : Principe du phénomène de l'adsorption.	19
Figure 2-3 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.	20
Figure 2-4 : phénomène de chimisorption et physisorption.....	21
Figure 2-5 : Différents types d'isothermes d'adsorption.	25
Figure 2-6 : Structure cristalline du graphite (a) et du charbon actif (b)	31
Figure 2-7 : Charbon actif en poudre.	32
Figure 2-8 : Charbon actif granulaire.....	33
Figure 2-9 : Charbon actif extrudé.	33
Figure 3-1 : Feuilles de palmier dattier	37
Figure 3-2 : schéma représentant la préparation du Charbon actif	38
Figure 3-3 : le séchage de fibre de palmier à une température ($T=105^{\circ}\text{C}$).....	38
Figure 3-4 : broyeur électrique.....	39
Figure 3-5 : Tamiseur vibrant.....	39
Figure 3-6 : La carbonisation dans un four à moufle $T=400^{\circ}\text{C}$ pendant 2h.....	40
Figure 3-7 : solutions mère et filles du cobalt.	40
Figure 3-8 : courbe d'étalonnage.	41
Figure 3-9 : pH de point de charge zéro.....	42
Figure 3-10 : Spectromètre UV-visible Lambda 25.....	43
Figure 3-11 : Analyse par spectroscopie infrarouge(IRTf) de charbon actif.	44
Figure 4-1: Effet de la concentration initiale	46
Figure 4-2: Effet de temps($C_0=400\text{mg/l}$, $\text{pH}=6.4$, $T=20^{\circ}\text{C}$)	47
Figure 4-3: Effet de la masse d'adsorbant.....	48
Figure 4-4: Effet de pH	49
Figure 4-5: L'application d'isotherme d'adsorption de Langmuir à 20°C	50
Figure 4-6: L'application de l'isotherme d'adsorption de Freundlich à 20°C	50
Figure 4-7: L'application de l'isotherme d'adsorption de Temkin à 20°C	51
Figure 4-8: Cinétique du pseudo-premier ordre.....	52
Figure 4-9: cinétique de pseudo-deuxième ordre.....	53
Figure 4-10: Courbe de van't Hoff de l'adsorption de Cobalt sur charbon actif.	54

Liste des tableaux

Table 1-1 : Toxicité des métaux lourds	10
Table 1-2 : Propriétés physiques de Cobalt.....	12
Table 2-1 : Comparaison entre l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).	21
Table 3-1 : les principaux groupes fonctionnels de charbon actif.....	45
Table 4-1 : Paramètres des isothermes d'adsorption	51
Table 4-2 : Paramètres des cinétiques d'adsorption.....	53
Table 4-3 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cobalt sur le charbon actif	54

Liste des abréviations

Co: cobalt.

pH : potentiel d'hydrogène.

C °: Degré Celsius.

CAG : charbon actif en grain.

CAP : charbon actif en poudre.

NaCl : Chlorure de sodium.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

HCl : Acide chlorhydrique.

ppm: partie par million.

µm : micromètre.

UV-Vis : Ultraviolet- Visible.

FTIR : infrarouge à transformée de Fourier.

Sommaire

Dédicace

Remerciement

Liste des figures I

Liste des tableaux II

Liste d'abréviations III

Introduction générale 1

1.Chapitre 01 : La pollution de l'eau par des métaux lourds

1.1 Introduction 3

1.2 La pollution de l'eau 3

1.2.1 Définition : 3

1.3 Les types de pollution 3

1.3.1 Pollution ponctuelle..... 3

1.3.2 Pollution diffuse 3

1.4 L'origine de la pollution : 4

1.4.1 Source urbaine 4

1.4.2 Source industrielle 4

1.4.3 Source agricole 4

1.4.4 Source naturelle 5

1.4.5 Source microbiologique 5

1.5 Les principaux polluants des eaux 5

1.5.1 Les matières en suspension (MES) 5

1.5.2 Les sels minéraux 6

1.5.3 Les éléments nutritifs 6

1.5.4 Les micro-organismes 6

1.6 Les effets de la pollution de l'eau 6

1.6.1 Sur la santé humaine	6
1.6.2 Sur l'environnement.....	7
1.7 Les métaux lourds	7
1.7.1 Généralités sur les métaux lourds.....	7
1.7.2 Définition des métaux lourds	8
1.7.3 Source d'émission	8
1.7.4 Les types des métaux lourds.....	9
1.7.5 Les rejets des métaux lourds dans l'eau	9
1.7.6 Effet de métaux lourds sur la sante	9
1.7.7 Effets des métaux lourds sur l'environnement :	10
1.7.8 Toxicité des métaux lourds :	10
1.8 Cobalt en tant que polluant:	11
1.8.1 Définition	11
1.8.2 Origines	11
1.8.3 Emissions par les installations nucléaires	11
1.8.4 Structure du cobalt	12
1.8.5 Propriétés physiques et chimiques de Cobalt :.....	12
1.8.6 Effets du cobalt sur la santé.....	13
1.8.7 Impact sur l'environnement	14
1.8.8 Applications Dans les alliages, tels que :	15
1.9 Conclusion :.....	16
 2.Chapitre 02 : Généralité sur l'adsorption	
2.1 Introduction :	17
2.2 Procédé d'adsorption.....	17
2.2.1 Historique	17
2.2.2 Généralité sur l'adsorption :	17
2.3 Principe de l'adsorption :	18

2.4 Mécanisme d'adsorption :	19
2.5 Type d'adsorption :	20
2.5.1 Adsorption chimique (ou chimisorption) :	20
2.5.2 Adsorption physique (ou physisorption) :	20
2.6 Facteur influençant d'adsorption :	22
2.7 Equilibre d'adsorption.....	23
2.7.1 Classification des isothermes d'adsorption	24
2.7.2 Modèles d'isothermes d'adsorption :	25
2.7.3 Cinétique d'adsorption :	27
2.8 Etude thermodynamique	28
2.9 Généralités sur les adsorbants	29
2.9.1 Définition d'un adsorbant.....	29
2.9.2 Les principaux adsorbants :	30
2.9.3 Caractéristique et choix de l'adsorbant :	30
2.10 Le charbon actif :	30
2.10.1 Origine du charbon actif :	30
2.10.2 Structure du charbon actif :	31
2.10.3 Fabrication :	31
2.10.4 Types des charbons actifs :	32
2.10.5 Utilisation du charbon actif :	33
2.10.6 Les rachis de palmier dattier comme charbon actif :	34
2.11 Application de l'adsorption :	34
2.12 Conclusion :	35

3.Chapitre 3: Matériels et méthodes

3.1 Introduction :	36
3.2 Matériels et Méthodes :	36
3.2.1 Réactifs utilisés :	36

3.2.2 Appareillages.....	36
3.3 Mode opératoire :	36
3.3.1 Généralités sur les déchets du Feuilles de palmier dattier :	36
3.3.2 Méthodes de préparation :	37
3.4 Préparation de Solution mère :	40
3.5 Courbe d'étalonnage :	41
3.6 Caractérisation de charbon active :	41
3.6.1 Rendement :	41
3.6.2 PH de point de charge zéro :	42
3.7 Spectroscopie UV-visible :	42
3.7.1 Principe de fonctionnement.....	43
3.8 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :	43
3.8.1 Principe :	44
4.Chapitre 04: Résultats et Discussion	
4.1 Introduction	46
4.2 Les effets des paramètres sur la capacité d'adsorption :	46
4.2.1 Effet de la concentration initiale :	46
4.2.2 Effet de temps:	47
4.2.3 Effet de la masse d'adsorbant.....	48
4.2.4 Effet de pH :	48
4.3 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	49
4.3.1 Isotherme de Langmuir	50
4.3.2 Isotherme de Freundlich.....	50
4.3.3 Isotherme de Temkin.....	51
4.4 Cinétique d'adsorption sur charbon actif :	52
4.4.1 Modèle de pseudo premier ordre :	52
4.4.2 Modèle de pseudo second ordre :	52

4.5 Etude thermodynamique	53
Conclusion générale	55
Références bibliographiques	57

Introduction général

L'accumulation et la durabilité des métaux lourds dans les écosystèmes représentent une question environnementale actuelle de plus en plus pressante, soulevant des inquiétudes significatives sur la propreté de l'eau et la qualité du sol. Ces éléments traces métalliques (ETM), qui englobent des substances toxiques comme le cobalt, le plomb, le mercure, l'arsenic et le chrome, sont intrinsèquement non biodégradables. Leur présence dans l'environnement, principalement d'origine humaine provenant des rejets industriels, des opérations minières, de la dispersion de boues de traitement ou encore de l'application d'engrais et de pesticides, entraîne leur accumulation graduelle dans les compartiments environnementaux. Cette persistance favorise leur inclusion dans les chaînes alimentaires, entraînant des processus de bioaccumulation et de biomagnification qui ont des effets nuisibles sur la biodiversité et la santé humaine.

Face à l'ampleur de cette contamination, un éventail de technologies de décontamination des eaux a été investigué et mis en œuvre. Parmi celles-ci figurent l'échange d'ions, l'extraction par solvant, l'osmose inverse et la nano filtration, la précipitation chimique et la Co précipitation, ainsi que diverses techniques électrochimiques et membranaires. Si chacune de ces méthodes présente des avantages spécifiques pour certaines applications, leur déploiement à grande échelle est souvent entravé par des limitations significatives. Celles-ci incluent des coûts d'investissement et d'exploitation substantiels, une consommation énergétique élevée, la génération de sous-produits ou de boues concentrées nécessitant un traitement ultérieur, une efficacité parfois insuffisante à de faibles concentrations de polluants, ou encore un manque de sélectivité en présence de matrices aqueuses complexes.

Dans ce contexte technologique, l'adsorption sur charbon actif s'est imposée comme une méthode de référence, largement plébiscitée pour sa grande efficacité dans la rétention d'une vaste gamme de polluants organiques et inorganiques, y compris les métaux lourds [1]. L'excellente capacité d'adsorption du charbon actif est principalement attribuée à sa structure microporeuse développée et à sa grande surface spécifique. Toutefois, la production de charbons actifs commerciaux conventionnels repose majoritairement sur des matières premières fossiles (houille, lignite) ou des précurseurs coûteux, et leur régénération, bien que possible, est souvent énergivore et peut conduire à une perte d'efficacité. En conséquence, leur coût relativement élevé et leur caractère importé dans de nombreuses régions limitent leur accessibilité et leur viabilité économique pour des applications étendues, notamment dans les

pays en développement ou pour le traitement de volumes importants d'effluents faiblement contaminés [2].

Cette situation a suscité un intérêt scientifique majeur pour la recherche et l'élaboration d'adsorbants alternatifs, qui soient à la fois efficaces, respectueux de l'environnement et économiquement rentables. Une voie particulièrement prometteuse réside dans la valorisation de la biomasse lignocellulosique, notamment les résidus agricoles et forestiers, en tant que précurseurs pour la synthèse de charbons actifs ou d'autres matériaux adsorbants. Ces ressources, souvent abondantes, renouvelables et disponibles localement à faible coût, peuvent ainsi être transformées de déchets potentiels en produits à valeur ajoutée, s'inscrivant dans une démarche d'économie circulaire. La présente étude s'inscrit résolument dans cette perspective, en se focalisant sur l'utilisation des feuilles de palmier – un sous-produit agricole massivement disponible dans de nombreuses régions et dont la gestion constitue parfois un enjeu – comme matière première pour l'élaboration de matériaux adsorbants. L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'efficacité des feuilles de palmier comme matériau adsorbant biomasse pour l'élimination du cobalt des solutions aqueuses. Après leur traitement par méthodes d'activation appropriées incluant le lavage, le séchage, le tamisage et la carbonisation. L'effet de plusieurs facteurs d'influence a été évalué dans le but de développer des solutions innovantes et durables pour le traitement des eaux [3].

Le présent mémoire est articulé autour de quatre chapitres distincts, conçus pour aborder méthodiquement les différents aspects de cette recherche :

- **Le Chapitre 01** sera consacré à une revue de la littérature exhaustive portant sur la pollution d'eau par les métaux lourds, en mettant l'accent sur leurs sources, leur devenir environnemental et leurs impacts toxicologiques.
- **Le Chapitre 02** explorera les fondements théoriques du phénomène d'adsorption, incluant les différents types d'adsorption, les isothermes, les modèles cinétiques, et les facteurs influençant l'efficacité du processus.
- **Le Chapitre 03** décrit le protocole expérimental suivi, les paramètres influençant l'adsorption à optimiser, ainsi le matériel utilisé. Dans lequel nous discuterons les résultats relatifs à l'adsorption du cobalt sur l'adsorbant utilisé.
- **Le Chapitre 04** nous discuterons les résultats relatifs à l'adsorption du Cobalt sur l'adsorbant utilisé.

A la fin, Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre 01 : La pollution de l'eau par des métaux lourds

Chapitre1: La pollution de l'eau par des métaux lourds

1.1 Introduction

L'usage de l'eau devient dangereux et/ou l'écosystème aquatique est perturbé en raison de la dégradation de sa qualité et de ses propriétés. Divers éléments sont à l'origine de ce problème, y compris les résidus industriels, les produits chimiques liés à l'agriculture et les eaux résiduaires. Il est essentiel d'agir pour diminuer la pollution de l'eau afin de sauvegarder la santé des personnes et la diversité biologique des environnements aquatiques. Elle peut s'appliquer aux eaux de surface (comme les rivières et les lacs) et/ou aux eaux souterraines. Les principales sources de ce phénomène sont l'action humaine, les secteurs industriels et agricoles, ainsi que les sites d'enfouissement de déchets domestiques et industriels [4].

1.2 La pollution de l'eau

1.2.1 Définition :

On définit la pollution de l'eau comme une altération de ses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques due à des rejets, déversements ou dépôts d'éléments étrangers ou de substances indésirables comme des microorganismes, produits toxiques, déchets industriels [5].

1.3 Les types de pollution

On a deux types de pollution selon la répartition géographique : pollution diffuse et ponctuelle.

1.3.1 Pollution ponctuelle

Une pollution ponctuelle est une pollution provenant d'un site facile à localiser, et peut être par exemple le point de rejet d'un effluent ou une zone contaminée. C'est une source fixe et généralement d'émission polluantes importantes.

1.3.2 Pollution diffuse

Sont des pollutions dues non pas à des rejets ponctuels et identifiables, mais à des rejets issus de toute la surface d'un territoire et transmis à l'environnement de façon indirecte. Les sources diffuses se caractérisent par des apports de substances émises par des sources mobiles, des sources couvrant de larges étendues ou un grand nombre de sources de pollution d'émission faible. Les pollutions par des sources ponctuelles sont souvent plus faciles à localiser, alors que les émissions

polluantes provenant de sources diffuses sont difficiles à recenser, à mesurer et donc à contrôler [6].

1.4 L'origine de la pollution :

Qu'elle soit d'origine naturelle ou utilisée pour des activités industrielles et domestiques, l'eau n'est jamais exempte d'impuretés qu'elle peut renfermer sous ses trois états : solide, liquide ou gazeux. On peut définir ces impuretés en fonction de leur dimension dans les environnements aqueux.

1.4.1 Source urbaine

La majorité des eaux usées urbaines sont issues du secteur résidentiel, les habitants en générant approximativement trois quarts. Ces eaux usées sont un mélange d'eaux qui comprend les excréments humains tels que l'urine, les selles, l'eau provenant des toilettes ainsi que celle utilisée pour le lavage des surfaces et la préparation des aliments (eaux domestiques). Les eaux usées en milieu urbain peuvent aussi contenir des eaux résiduelles issues du secteur industriel. Toutefois, un prétraitement idéal est nécessaire pour que ces eaux atteignent des normes comparables à celles des eaux usées domestiques, facilitant ainsi un traitement conjoint [7].

1.4.2 Source industrielle

L'évolution rapide des méthodes industrielles contemporaines a conduit à une pollution considérable. Effectivement, elle est désormais plus vaste, plus diversifiée et plus sournoise. Étant donné la grande variété de ces rejets, une enquête spécifique à chaque secteur industriel s'impose : il est donc essentiel d'avoir une connaissance approfondie des méthodes de production et du flux des réactifs et des produits. Il est clair que les rejets non traités provoquent des modifications indésirables dans l'environnement récepteur et causent une pollution préjudiciable [6].

1.4.3 Source agricole

La pollution se propage sur de vastes zones et sur une longue période ; elle est chronique et touche d'importantes superficies. Effectivement, les méthodes contemporaines d'agriculture et d'élevage ont une grande incidence sur la composition et la qualité des eaux. L'emploi intensif d'engrais et de produits phytosanitaires anéantit la vie aquatique et rend les eaux superficielles et souterraines impropres à la consommation humaine, voire animale. Par ailleurs, les agriculteurs ont souvent minimisé l'influence de leur travail sur la pureté de l'eau, s'opposant à toute restriction.

L'acheminement des engrais et pesticides vers la nappe phréatique peut se produire soit par infiltration sur toute la zone agricole, soit par leur déversement dans des puits perdus, gouffres ou bétouilles.

L'usage de l'irrigation facilite le passage. Une pollution ponctuelle commune est proposée. Par les eaux de lavage des contenants et équipements de dispersion. L'épandage des boues issues des stations d'épuration soulève des questions en raison de leur potentiel contenu en métaux lourds et micro-organismes. Plus de leur teneur en azote résiduel post-culture [8].

1.4.4 Source naturelle

Ce processus s'applique à toute l'eau en contact avec l'atmosphère, car celle-ci renferme du dioxyde de carbone CO_2 qui se dissout dans l'eau pour former de l'acide carbonique H_2CO_3 . La présence de CO_2 dans l'atmosphère entraîne une acidification de l'eau lorsqu'elle est en contact avec celle-ci. De plus, même avant l'apparition des pluies acides d'origine humaine, les pluies naturelles possédaient une légère acidité, un phénomène qui persiste dans les zones préservées telles que les forêts amazoniennes [9].

1.4.5 Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut également donner lieu à des problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Un nettoyage inadéquat des canalisations peut causer des incidents, produisant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui pourrait être un risque pour plusieurs types de maladies, en particulier celles liées au système digestif [7].

1.5 Les principaux polluants des eaux

Le système d'évacuation des eaux usées conduit les fluides usagés, qui contiennent différents dépôts émis par les utilisateurs d'eau potable ainsi que par les entreprises industrielles. En outre, l'eau de pluie qui ruisselle sur les routes, trottoirs et toits urbains est également prise en compte. Ces eaux résiduaires peuvent contenir des composants flottants, des matières en suspension et des éléments dissous. La contamination chimique (minérale) libère ces derniers composés diversifiés, y compris les nitrates, les phosphates et des sels exploitables dans le domaine agricole, ainsi que divers résidus provenant de l'industrie métallurgique (tels que Pb, Cd, Hg) et d'autres secteurs (comme les hydrocarbures).

1.5.1 Les matières en suspension (MES)

Ces substances, qu'elles soient minérales ou organiques, ne se dissolvent pas dans l'eau et y causent un trouble. Les particules en suspension réduisent la clarté de l'eau, entravant ainsi le

processus de photosynthèse. Elles sont issues des déchets de toute sorte et des processus d'érosion du sol dans les zones rurales. Elles restent en suspens grâce à la turbulence, et seule une petite partie se dépose lorsque l'eau devient calme [10].

1.5.2 Les sels minéraux

Les sels minéraux (chlorures ou sulfates de calcium, de magnésium, de sodium ou de potassium), présents naturellement dans l'eau en petites quantités, peuvent voir leur concentration augmenter à la suite de décharges industrielles. Cela peut avoir un impact négatif sur la biologie aquatique [6].

1.5.3 Les éléments nutritifs

L'agriculture n'est pas le seul facteur contribuant aux rejets d'azote, de phosphates et d'autres nutriments dans l'environnement. Toutefois, dans les pays développés, elle est prépondérante et constitue environ deux tiers des rejets d'azote dans les eaux douces et marines de surface, et près d'un tiers du phosphore. On trouve déjà une abondance d'azote dans la nature, provenant des résidus de vie des plantes (humus du sol), des animaux (fumier) et des êtres humains (décharges d'eaux usées industrielles ou domestiques). Des engrais minéraux synthétiques peuvent également y contribuer.

On trouve rarement des nitrites dans les eaux de surface (moins de 1 mg/L), mais leur détection peut être préoccupante car elle est souvent associée à une dégradation microbiologique de l'eau. Par contre, les nitrates, qui représentent le stade final de l'oxydation de l'azote, sont nettement plus présents. Ils ont une grande capacité de solubilité et peuvent se répandre dans le sol et les nappes phréatiques ou être déversés dans les rivières par écoulement. Les seuils fixés en 2001 établissent respectivement une limite de 50 mg/L pour les nitrates et de 0,1 à 0,5 mg/L pour les nitrites [8].

1.5.4 Les micro-organismes

La pollution microbiologique peut trouver son origine dans la source elle-même (eau brute, structure de captage), mais elle peut également provenir du réseau ou des installations de stockage. De plus, comme indiqué précédemment, l'eau peut être sujette à des altérations et particulièrement à des contaminations microbiologiques lors de son transport. Par exemple, cela inclut les intrusions de contaminations externes par des reflux d'eau ou des fuites, ainsi que des phénomènes de corrosion ou de perméabilité associés à la composition des matériaux [8].

1.6 Les effets de la pollution de l'eau

1.6.1 Sur la santé humaine

On note une association plus forte entre la pollution et les problèmes de santé. On désigne souvent les micro-organismes pathogènes comme des agents pathogènes, et ces derniers sont responsables de la transmission de maladies directement entre les individus. quelques agents pathogènes sont omniprésents dans le monde, tandis que d'autres se localisent dans une région spécifique. De multiples pathologies liées à l'eau ne se transmettent de personne à personne.

Des maladies variées pour les nations développées et en développement sont associées à des conditions météorologiques extrêmes, telles que de fortes pluies et les inondations.

10 % de la population dépend de la nourriture et des légumes cultivés dans de l'eau polluée. De nombreuses maladies infectieuses d'origine hydrique sont associées à la contamination fécale des eaux et conduisent à une transmission fécale-orale.

L'eau polluée peut entraîner divers problèmes de santé, y compris des affections respiratoires. le cancer, les affections diarrhéiques, les troubles du système nerveux et les maladies du cœur et des vaisseaux sanguins. Selon Krishnan et Indu (2006), les composés azotés sont à l'origine du cancer et du syndrome du bébé bleu [9].

1.6.2 Sur l'environnement

Détérioration des écosystèmes aquatiques :

- La contamination de l'eau provoque une dégradation de sa qualité, susceptible d'engendrer des impacts négatifs sur les écosystèmes aquatiques. Cela peut engendrer l'extinction d'espèces, la dévastation des milieux aquatiques et la réduction de la biodiversité.
- Taux de mortalité chez les poissons et autres créatures aquatiques : les contaminants présents dans l'eau peuvent s'avérer mortels pour les poissons et d'autres espèces aquatiques. L'exposition à des composés chimiques comme les métaux lourds, les pesticides [9].

1.7 Les métaux lourds

1.7.1 Généralités sur les métaux lourds

Les métaux sont des éléments naturels pouvant se retrouver dans les trois constituants de l'environnement, à savoir l'air, l'eau et le sol, bien qu'ils soient généralement présents en très faibles concentrations. Un métal est une substance, généralement dérivée d'un minerai ou d'un autre métal, qui possède un éclat distinctif et est un bon conducteur thermique et électrique. Il se caractérise par

sa dureté et sa malléabilité, ce qui lui permet de se mélanger facilement avec d'autres éléments pour former des alliages destinés à l'industrie.

Toutefois, le classement des éléments en métaux lourds est fréquemment débattu, car certains métaux considérés comme toxiques ne sont pas spécialement lourds (comme le bore), tandis que certains éléments toxiques ne relèvent pas du domaine métallique (tel l'arsenic qui est un métalloïde). Ainsi, ce terme global englobe indiscriminément des métaux et des métalloïdes connus pour leur toxicité. Pour ces diverses raisons, le terme « éléments traces métalliques » (ETM) est à privilégier plutôt que celui de métaux lourds [11].

1.7.2 Définition des métaux lourds

L'interprétation du terme « métaux lourds » peut varier d'un auteur à l'autre, néanmoins, on s'accorde généralement à dire que cela désigne les éléments ayant une densité supérieure à 5 g/cm³, que l'on peut retrouver dans l'eau, l'air et le sol. Nous comptons parmi les métaux lourds des éléments majeurs et des éléments traces, c'est-à-dire des éléments dont la concentration dans la croûte terrestre est inférieure à 1% pour chacun. On mentionne généralement le Cd, le Cr, le Co, le Cu, le Sn, le Fe, le Mn, le Hg, le Mo, le Ni, le Pb et le Zn comme étant des métaux lourds. À cela s'ajoutent trois autres éléments - le B, l'As et Se - qui ne sont pas considérés comme des métaux en raison de leur structure atomique. L'expression métaux lourds renvoie également à une notion de toxicité. On utilise également l'expression « éléments traces métalliques » pour désigner ces composants, car ils sont généralement présents en quantités minimales dans l'environnement. Dans ce cadre, nous définirons le concept de « métaux lourds » comme ayant un impact toxique sur l'homme et les écosystèmes [12].

1.7.3 Source d'émission

Les industries qui contribuent le plus à la pollution comprennent la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement de surfaces, l'assemblage d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries, le secteur du verre et de la photographie, la production et l'emploi de pesticides, l'industrie du papier, celle de la peinture, la fabrication de céramiques, les explosifs ainsi que l'imprimerie. Le trafic routier produit des polluants à base de plomb et de zinc [16].

L'élimination de ces contaminants implique diverses méthodes, y compris les techniques physicochimiques telles que la concentration-évaporation. Cependant, la variété des polluants rend les procédures de traitement plus complexes.

Il est généralement admis qu'on doit rendre les métaux solubles pour pouvoir les éliminer. On les retrouve dans l'eau, l'air ainsi que dans le sol. À l'instar de tous les minerais, on les trouve dans les roches. Ces zones protégées ne représentent pas intrinsèquement une menace, en soi. L'exploitation des ressources, l'érosion, l'extraction d'eau ou les éruptions volcaniques disperseront des marques de ces composants dans le milieu environnant. Ils peuvent devenir nocifs s'ils sont présents en quantités suffisantes dans les êtres vivants [4].

1.7.4 Les types des métaux lourds

1.7.4.a: Les métaux essentiels

Ces éléments sont essentiels pour l'état de trace de nombreux processus cellulaires et ils se retrouvent en quantités infimes dans les tissus biologiques. Il arrive que certains deviennent toxiques lorsque leur concentration dépasse un certain niveau. Cela concerne le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et le fer (Fe).

1.7.4.b: Les métaux toxiques

Ces métaux toxiques, dépourvus de rôle métabolique, se révèlent néfastes pour les organismes vivants même à des concentrations minimales. Ils provoquent des carences en éléments indispensables lorsqu'ils rivalisent avec des molécules cruciales dans les sites actifs liés à la physiologie des êtres vivants. C'est le cas pour le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et le mercure (Hg) [13].

1.7.5 Les rejets des métaux lourds dans l'eau

Durant plusieurs années, les secteurs industriels installés près de cours d'eau (pour des motifs liés au refroidissement des processus ou au transport) ont déversé leurs déchets dans ces derniers. Il faut également prendre en compte l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les terrains et les routes, bien que ce phénomène soit de plus en plus restreint par la mise en place de stations d'épuration directement sur les sites industriels. L'eau joue un rôle central dans la question de la pollution, car elle favorise une multitude de réactions chimiques, tant pour les métaux que pour d'autres composés. L'eau véhicule les métaux lourds et les intègre aux chaînes alimentaires (algues, poissons, etc.). Bien que les métaux lourds soient généralement présents en faibles concentrations, leur dangerosité n'en demeure pas moins, car leur toxicité s'accroît par bioaccumulation au sein de l'organisme [14].

1.7.6 Effet de métaux lourds sur la sante

Le danger pour la santé humaine est principalement lié à la capacité des métaux lourds à contaminer l'eau, l'air, les aliments et le sol. Ils dépendent aussi de la condition chimique de leur composition, de leur concentration, du cadre environnemental et de la possibilité d'intégration dans le cycle biologique.

Des métaux lourds tels que le Zn, le Cu, le Mn et le Fe sont essentiels à la croissance et à la santé des êtres vivants. Il est toutefois probable que ces substances aient des effets toxiques lorsqu'elles sont exposées à des niveaux de concentration supérieurs à ceux normalement requis par les organismes. D'autres substances telles que le Pb, le Hg et le Cd ne sont pas essentielles aux processus métaboliques et présentent des caractéristiques toxiques [15].

1.7.7 Effets des métaux lourds sur l'environnement :

L'impact des métaux sur l'environnement est particulièrement notable. L'infection de la faune provoque des soucis de santé et engendre un danger de bioaccumulation de métaux nocifs dans une multitude d'espèces aquatiques, y compris les poissons. On observe généralement une association entre des concentrations importantes de métaux dans les sols cultivables et la présence d'eau souterraine chargée de métaux, ainsi que l'usage de certains fertilisants et produits chimiques agricoles. Dans des circonstances extrêmes, les terres cultivables peuvent devenir inappropriées pour les cultures destinées à la consommation humaine, car ces dernières pourraient concentrer des métaux à des niveaux dépassant ceux jugés acceptables par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) [15].

1.7.8 Toxicité des métaux lourds :

Les aliments (comme le poisson, la viande et les produits agricoles) ainsi que l'eau potable peuvent constituer des vecteurs d'introduction des métaux lourds dans notre corps, tandis que l'ingestion de morceaux de peinture peut exposer les enfants au plomb. Trois métaux lourds, à savoir le plomb, le mercure et le cadmium, sont associés à des impacts délétères sur la santé humaine. Même une exposition minime et continue à ces métaux peut entraîner des conséquences sévères pour la santé.

Étant donné que les métaux lourds ne peuvent ni être dégradés ni détruits, ils ne sont pas décomposés et ont tendance à s'accumuler dans l'organisme humain ; leur concentration se fait principalement dans le foie, les reins, le cerveau, le squelette et les tissus kératinisés tels que les cheveux et les ongles. L'exposition aux métaux lourds a été associée à des troubles du

développement, différentes formes de cancer, des lésions rénales et dans certains cas, même au décès [16]. La toxicité de certains métaux lourds est illustrée dans le tableau 1-1.

Table 1-1 Toxicité des métaux lourds

métal	toxicité
plomb	Trouble de système nerveux, affection du foie et des reins
cadmium	Affectations respiratoires, troubles rénaux
mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
nickel	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers
chrome	Cancers, troubles dermatologiques, anémie.

1.8 Cobalt en tant que polluant:

1.8.1 Définition

Le cobalt (Co), identifié par Georg Brandt aux alentours de 1735, est un élément de transition qui possède des propriétés ferromagnétiques, est représenté par le symbole chimique Co et a une configuration électronique de $[Ar] 4s^2 3d^7$. C'est un métal dur, de couleur grise et brillante. Il se positionne en 27^e place dans le tableau périodique de Mendeleïev, entre le fer et le nickel. C'est l'un des 33 éléments les plus présents dans la croûte terrestre. C'est le premier métal de transition appartenant au groupe VIIIB. Il n'entre en réaction ni avec l'eau, ni avec l'air à température ambiante. Dans une solution, le cobalt peut se présenter sous les états d'oxydation +2 et +3, avec l'état +2 (Co^{2+}). Il est souvent considéré comme le plus stable dans une grande variété de conditions environnementales [17].

1.8.2 Origines

On trouve le cobalt stable (^{59}Co) dans l'environnement, avec une concentration moyenne de 23 ppm dans la croûte terrestre. Dans les eaux douces, sa concentration moyenne s'établit à 1 ppm. C'est un composant crucial pour la vie, Cet élément est sa présence dans la vitamine B12 également appelée cyan cobalamine. Cette vitamine joue un rôle important dans la synthèse de nombreux composants essentiels au fonctionnement de l'organisme (cerveau, système nerveux, formation du sang, synthèse de l'ADN ...) [18]. Les minerais dominants du cobalt comprennent le sulfure de

cobalt, également appelé l'innéité, et l'arséniosulfure de cobalt, aussi connu sous le nom de cobaltine [19].

1.8.3 Emissions par les installations nucléaires

De plus, les radiocobalts sont présents dans les réacteurs nucléaires : des processus de corrosion et d'érosion génèrent des particules métalliques qui, lorsqu'elles traversent le flux de neutrons du réacteur, sont activées. À l'heure actuelle, les radiocobalts constituent 47 % de l'activité gamma globale, émise sous forme liquide dans les rejets, répartis entre $26,4 \times 10^9$ Bq de ^{58}Co et $15,1 \times 10^9$ Bq de ^{60}Co en 1996, pour toutes les centrales nucléaires EDF.

Pour ce qui est des usines de retraitement, le cobalt est extrait des assemblages combustibles où se sont déposés des produits d'activation, sous forme d'oxydes. Au cours du processus de dissolution du combustible, le cobalt se retrouve dans la solution dissolvante. En 1999, l'activité rejetée due au ^{60}Co était principalement sous forme liquide dans les effluents : elle avait atteint $3,21 \times 10^{11}$ Bq pour l'usine de La Hague et s'élevait à $1,5 \times 10^{12}$ Bq en 1997 pour l'usine de Sella Field [18].

1.8.4 Structure du cobalt

Le Cobalt peut cristalliser à une structure hexagonale compacte ou cubique à face centrée. Les deux types a -Co (maille hexagonale compacte) et b -Co (maille cubique à face centrée) [17].

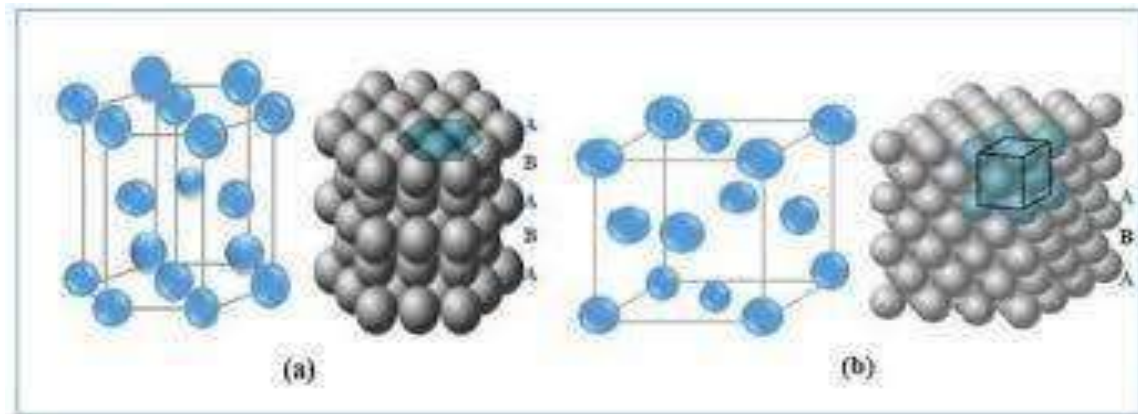


Figure 1-1 Structure compacte de Co : à gauche (a) - Co et (b) -Co et à droite.

1.8.5 Propriétés physiques et chimiques de Cobalt :

1.8.5.a: Propriétés physiques

Le cobalt se présente sous forme d'une poudre grise. A la température ordinaire, il est cristallisé dans le système hexagonal, alors qu'au-dessus de 425°C il est cristallisé dans le système cubique

à faces centrées. Après fusion, le métal est blanc à légèrement bleuté. Le cobalt est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques usuels [18].

Table 1-2 Propriétés physiques de Cobalt

Propriétés physiques	
Symbole	Co
Numéro atomique	27
Masse atomique	58,93
Numéro de groupe	8
Numéro de période	4
Point de fusion	1494°C
Point d'ébullition	2960

1.8.5.b: Propriétés chimique :

A température ordinaire, le cobalt est un produit très stable, pratiquement inoxydable. Il s'oxyde néanmoins en présence d'air sec ou humide à des températures supérieures à 300 °C. L'acide chlorhydrique fumant ou dilué ainsi que l'acide sulfurique dilué attaquent rapidement le cobalt avec dégagement d'hydrogène. A température ordinaire, l'acide nitrique fumant de densité 1,5 (à 100 %) rend le cobalt passif (inattaquable par l'acide dilué) alors que l'acide nitrique de densité 1,3 (à 50 %) réagit violemment avec dégagement d'azote et d'oxydes d'azote (N et NO). Enfin, le cobalt est fortement corrodé par l'acide fluorhydrique concentré ou dilué ainsi que par l'acide ortho phosphorique dilué. De nombreux métaux (Fe, Ni, Cr, Cu...) donnent des alliages avec le cobalt fondu. Sous forme de poussières, le cobalt peut réagir violemment avec le peroxyde d'hydrogène, l'acétylène et de puissants agents oxydants. Il peut également s'auto-enflammer lorsqu'il est chauffé à haute température. En ce qui concerne les composés minéraux, le sulfate de cobalt peut réagir violemment avec l'acétylène et les peroxydes organiques ; l'oxyde de cobalt peut réagir violemment avec le peroxyde d'hydrogène ; le dichlorure de cobalt peut réagir violemment avec les métaux alcalins. Le nitrate de cobalt peut quant à lui réagir violemment avec des substances réductrices (pouvoir oxydant de ce composé). Le sulfure de cobalt peut s'auto-enflammer lorsqu'il est chauffé à haute température [18].

1.8.6 Effets du cobalt sur la santé

Comme le cobalt est largement présent dans la nature, l'homme peut y être exposé en inhalant l'air, en consommant de l'eau ou en ingérant des aliments contenant du cobalt. Une exposition accrue peut également survenir lors d'un contact avec le sol ou l'eau contenant du cobalt. Le cobalt n'est pas fréquemment présent directement dans la nature, mais quand les particules de cobalt ne sont pas associées au sol ou à des dépôts, leur absorption par les végétaux et les animaux augmente. Il peut donc y avoir une concentration significative de cobalt dans les végétaux et les animaux.

Le cobalt a des effets bénéfiques pour l'homme, puisqu'il fait partie des éléments de la vitamine B12, qui est indispensable. On utilise le cobalt pour la prise en charge de l'anémie chez les femmes enceintes, puisqu'il favorise la production de globules rouges. Toutefois, des niveaux excessifs de cobalt peuvent s'avérer préjudiciables. Inhaler des niveaux élevés de cobalt présents dans l'air peut entraîner des complications pulmonaires, notamment de l'asthme ou une pneumonie. On retrouve principalement ce genre de problème chez les individus qui manipulent du cobalt.

Lorsque les végétaux se développent sur un sol pollué, ils absorbent de minuscules particules de cobalt, principalement dans les parties comestibles de la plante telles que les fruits et les graines. Les terrains à proximité des sites d'extraction de minerai et des usines de fusion peuvent renfermer des volumes significatifs de cobalt. Ainsi, l'ingestion de végétaux qui ont grandi sur ce terrain par les humains peut produire certains effets. Les conséquences de la consommation de fortes concentrations de cobalt sont les suivantes :

- Nausées et vomissements.
- Problèmes oculaires
- Problème cardiaque.
- Altération de la thyroïde

Les isotopes radioactifs du cobalt peuvent également être à l'origine d'effets néfastes sur la santé en raison de leurs radiations. Cela peut provoquer la stérilité, la perte de cheveux, les vomissements, les hémorragies, la diarrhée, le coma et potentiellement conduire à la mort. On utilise parfois ces radiations sur les patients atteints de cancer afin d'éliminer la tumeur. Ces patients présentent également des symptômes tels que la perte de cheveux, la diarrhée et les vomissements [20].

1.8.7 Impact sur l'environnement

Le cobalt est un composant naturellement présent dans notre environnement : l'air, l'eau, le sol, les pierres, la végétation et la faune. Les particules soulevées par le vent peuvent se disperser dans

l'air et l'eau, puis se déposer sur la terre. Le ruissellement des eaux pluviales à travers le sol et les roches riches en cobalt peut introduire du cobalt dans les cours d'eau de surface. L'activité humaine dégage de petites quantités de cobalt dans l'air lors de la combustion du charbon, de l'extraction de minerais riches en cobalt, ainsi que lors de la fabrication et l'emploi de produits chimiques à base de cobalt.

Les isotopes radioactifs du cobalt ne se trouvent pas de manière naturelle dans la nature, cependant ils sont libérés lors d'activités dans les centrales nucléaires ou lors d'incidents nucléaires. Puisqu'ils possèdent des périodes de demi-vie relativement brèves, ils ne sont pas spécialement dangereux. Une fois qu'il entre dans l'environnement, le cobalt n'est pas éliminé. Il peut interagir avec d'autres particules ou s'adsorber sur les particules du sol ou sur les dépôts aquatiques où se retrouve la majorité du cobalt. Les végétaux qui se développent sur des terrains pauvres en cobalt peuvent souffrir d'une carence en cobalt. Lorsque des animaux habitent ces terrains, ils souffrent d'une carence en cobalt qui est cruciale pour leur survie.

Par ailleurs, les terrains à proximité des sites d'extraction de minerais et des usines de fusion peuvent renfermer d'importantes concentrations de cobalt, et l'ingestion de ces plantes par le bétail peut influencer leur bien-être. Le cobalt se concentre dans les végétaux et dans l'organisme des animaux qui les consomment, cependant, les fruits, légumes, poissons et autres espèces que nous ingurgitons ne renferment habituellement pas de volumes significatifs de cobalt [20].

1.8.8 Applications Dans les alliages, tels que :

- Le cobalt est employé en tant que matrice dans la fabrication de carbures cémentés et d'outils diamantés destinés à la coupe, l'usinage ou les éléments de coupe des machines de chantier.
- Les superalliages sont utilisés pour certaines composantes des turbines à gaz.
- Les alliages qui résistent à la corrosion.
- Les aimants et les supports d'enregistrement magnétique.
- Le cobalt sert de catalyseur pour différentes réactions dans les secteurs chimiques et pétrochimiques.
- On l'emploie, sous sa forme de carboxylates, comme agent de séchage pour les peintures et les encres, et comme promoteur d'adhérence entre le caoutchouc et l'acier dans la fabrication des pneus.

- L'utilisation traditionnelle de composés de cobalt pour les pigments (bleus, verts) continue d'exister dans les secteurs de la céramique et des émaux [17].

1.9 Conclusion :

La pollution par les métaux lourds représente aujourd'hui une menace majeure pour les écosystèmes et la santé humaine [21]. Accumulés dans l'air, l'eau, les sols et les chaînes alimentaires, ces éléments toxiques perturbent les équilibres naturels et peuvent provoquer des maladies graves. Face à cette situation, il est essentiel de renforcer la prévention, de limiter les émissions industrielles, et de développer des méthodes de dépollution efficaces. Seule une prise de conscience collective et des actions concrètes permettront de réduire durablement l'impact des métaux lourds sur notre environnement et sur notre avenir [22].

Chapitre 02: Généralité sur l'adsorption

chapiter 2: Généralité sur l'adsorption

2.1 Introduction :

La technologie de séparation par adsorption, considérée comme l'une des plus cruciales actuellement, est fréquemment utilisée pour la purification et l'assainissement dans divers secteurs tels que la pétrochimie, la chimie, l'environnement et l'industrie pharmaceutique. De nos jours, l'adsorption est souvent privilégiée comme méthode pour le traitement de l'eau et des rejets industriels. Il se fonde sur la capacité des solides à retenir certains polluants sur leurs surfaces [2]. Ce chapitre délivre des informations de base sur l'adsorption, précise davantage l'importance de cette procédure et expose sa cinétique, ses caractéristiques ainsi que les éléments qui appartiennent au processus d'adsorption.

2.2 Procédé d'adsorption

2.2.1 Historique

Keyser a été le premier à introduire le terme « adsorption » en 1881, afin de distinguer la condensation des gaz, qui est un processus où les molécules de gaz s'infiltrant dans la substance en question. L'adsorption, un phénomène observé pour la première fois dans les liquides par Lowitz en 1785, a été mise en application industrielle quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour l'éclaircissement des sirops [2]. En 1860, on a employé du charbon de bois pour neutraliser le goût et les odeurs présents dans les eaux. Les méthodes d'adsorption ont vu le jour au début du 20ème siècle, en raison des avancées scientifiques accumulées dans ce secteur. Au cours de la première guerre mondiale, l'efficacité du charbon actif en matière de purification a été démontrée à travers diverses applications [3].

2.2.2 Généralité sur l'adsorption :

L'adsorption constitue une méthode aisée et efficace pour l'élimination de certains contaminants organiques et inorganiques. Toutefois, son efficacité est largement tributaire de la nature du matériau utilisé comme adsorbant, notamment en termes de coût, d'accessibilité, de régénération, etc. Contrairement à la précipitation, l'adsorption se montre plus efficace dans le domaine des concentrations faibles. L'adsorption est employée dans divers secteurs industriels (comme le secteur pétrolier, pétrochimique et chimique), ainsi que dans des utilisations pharmaceutiques et environnementales [23].

L'adsorption est un processus de surface où des molécules gazeuses ou liquides se lient aux surfaces solides des adsorbants à travers diverse intensités de mécanismes : on différencie généralement la chimisorption de la physisorption. La désorption est le processus inverse où les molécules se détachent. De surcroît, l'adsorption est un processus spontané qui intervient dès qu'une surface solide entre en contact avec un gaz ou un liquide. On désigne généralement par adsorbat la molécule qui est en cours d'adsorption et par adsorbant le solide sur lequel cette adsorption se réalise [24].

On désigne par « adsorbat » la molécule qui est soumise à l'adsorption. Et « adsorbant » la molécule sur le solide avec laquelle elle s'adsorbe [25].

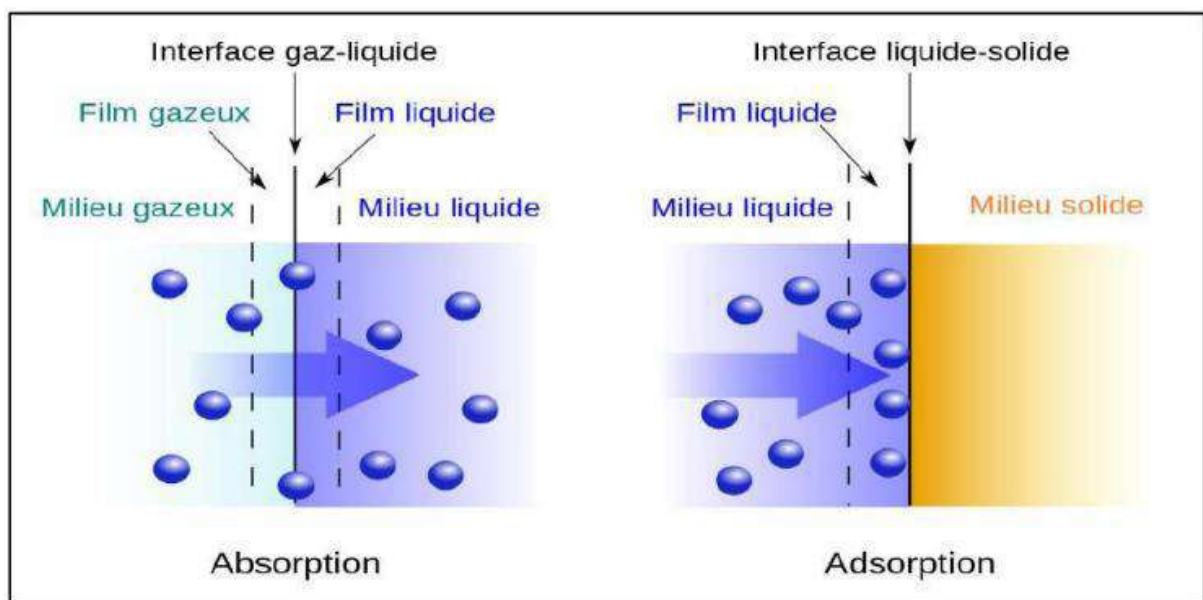


Figure 2-1 Illustration des deux phénomènes de sorption : adsorption et absorption [2].

2.3 Principe de l'adsorption :

Le transfert de masse des molécules s'effectue de la phase liquide vers le cœur de l'adsorbant. Cette procédure se déroule à l'intérieur d'une particule d'adsorbant. Les matériaux adsorbants possèdent de vastes surfaces spécifiques. Les matériaux adsorbants possèdent de vastes surfaces spécifiques, généralement élaborées sur des substances poreuses industriels. Lors de l'adsorption d'un composé chimique tel qu'une molécule polluante dans une solution aqueuse [26].

L'adsorption est basée sur la capacité des surfaces solides à retenir certaines molécules par le biais de liaisons faiblement électrostatiques de type Van der Waals. Cette caractéristique

découle de la structure du solide, où des forces non équilibrées persistent en surface en raison d'une distribution asymétrique des atomes : l'établissement d'une couche de molécules adsorbées aide à atténuer ce déséquilibre. On distingue cinq sortes d'interfaces, en fonction des deux phases adjacentes : gaz/solide, gaz/liquide, liquide/liquide, liquide/solide et solide/solide. De plus, il est possible d'observer la différence entre les phases pures et celles qui constituent des mélanges pour chacun de ces types d'interfaces.

On peut donc caractériser l'adsorption sur un solide comme le processus d'extraction de molécules d'une phase gazeuse ou liquide grâce à la surface du solide. Le terme « Surface » doit englober l'intégralité de la surface du solide, y compris la surface géométrique pour un solide granuleux non poreux, ainsi que la surface interne créée par les fissures et les pores pour un solide poreux [27].

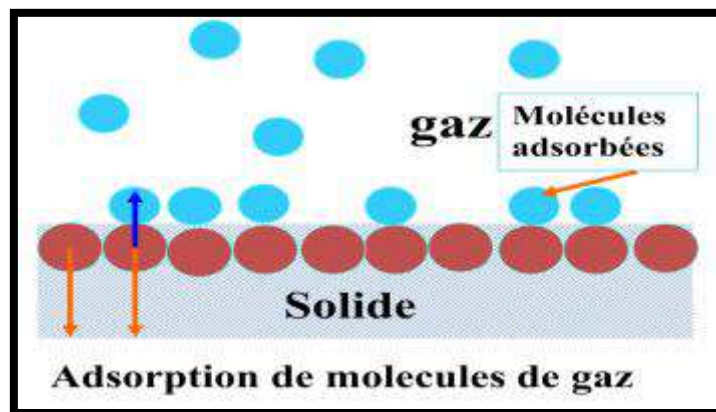


Figure 2-2 Principe du phénomène de l'adsorption [27].

2.4 Mécanisme d'adsorption :

L'adsorption s'effectue essentiellement en quatre phases. Il s'agit d'un matériau (adsorbant) comportant les divers domaines où les molécules organiques ou inorganiques susceptibles d'interagir avec le solide peuvent être présentes. Avant d'être adsorbé, le soluté subira différentes phases :

1. **Transport de l'adsorbat** : de la phase liquide externe vers la phase située à proximité de la surface de l'adsorbant.
2. **Diffusion externe** : taille de la particule (mouvement du soluté à travers le film liquide).
3. **Diffusion interne** : transfert de matière à l'intérieur de la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les lieux d'activité.

4. **Réaction d'adsorption** : lorsqu'elle entre en contact avec les sites actifs, la molécule est considérée comme immobile une fois qu'elle a été adsorbée [28].

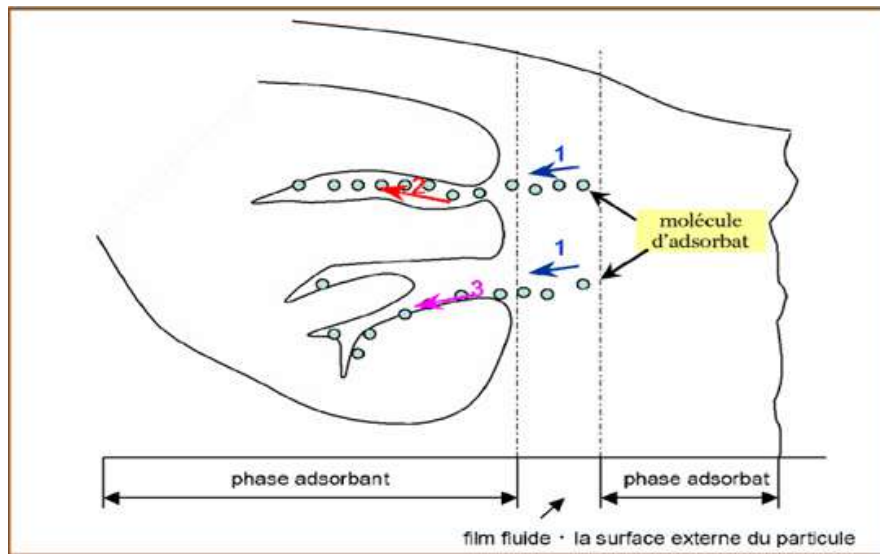


Figure 2-3 Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [29].

2.5 Type d'adsorption :

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption :

2.5.1 Adsorption chimique (ou chimisorption) :

L'adsorption chimique, ou chimisorption, est fondamentalement un processus lent et irréversible. Elle est très spécifique et s'accompagne d'une variation importante de l'énergie d'activation. L'adsorption chimique découle d'une altération significative de la distribution des charges électroniques de la molécule adsorbée :

- Les forces de liaison sont similaires à celles qui interviennent lors de l'établissement des liaisons chimiques.
- L'énergie d'adsorption dépasse 80 KJ.mol^{-1} : la désorption est ardue.

L'adsorption physique peut se réaliser en couches simples ou multiples, tandis que l'adsorption chimique est strictement mono-moléculaire du fait que les liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant rendent impossible la formation de couches à plusieurs molécules. En général, l'adsorption est un processus exothermique qui s'accompagne d'une libération de chaleur, susceptible de provoquer une élévation de température du solide [25].

2.5.2 Adsorption physique (ou physisorption) :

À l'opposé de la chimisorption, l'adsorption physique a lieu à des températures peu élevées, Les molécules se fixent sur plusieurs strates (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption généralement inférieures à 20 Kcal/mole. Les forces électrostatiques de type dipôle, liaison hydrogène ou Van der Waals assurent les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant). La physisorption est un processus rapide et réversible qui n'induit aucune modification des molécules adsorbées [25]. Les forces de physisorption sont de trois types :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes.
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.
- Les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyle ou amine [30].

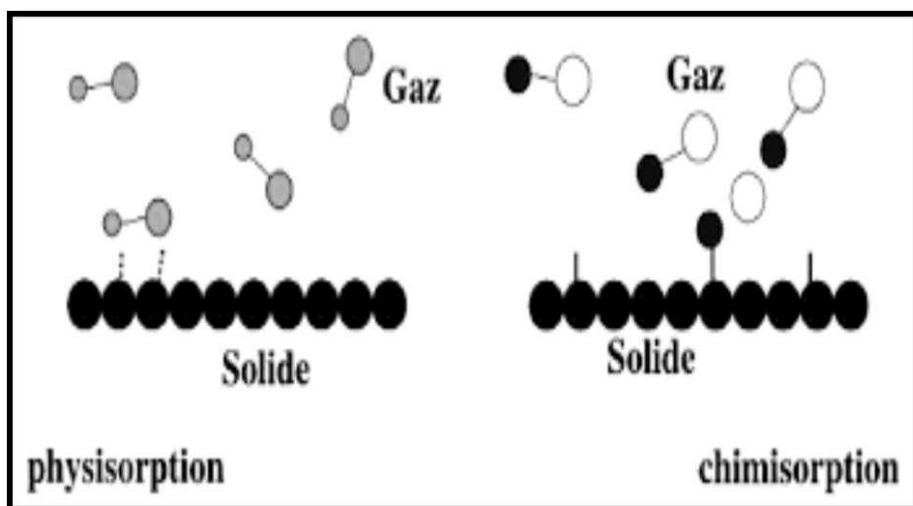


Figure 2-4 phénomène de chimisorption et physisorption [1].

Le tableau 2-1 présente les différences entre les deux types d'adsorption.

Table 2-1 Comparaison entre l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) [28].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	-Liaison Van Der Waals	- Liaison chimique
Température du processus	-Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat.	-Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat.

Individualité des molécules	-L'individualité des molécules et conservée	-Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	-Facile	-Difficile
Cinétique	-Rapide, indépendant de la température	-Très lents
Chaleur d'adsorption	-Inférieur à 10 kcal/mole	-Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mise en jeu	-Faible	-élevée
Type de formation	-Formation en multicouche	-Formation en monocouche

2.6 Facteur influençant d'adsorption :

L'adsorption est influencée par divers facteurs, parmi lesquels le temps, la température, la concentration, la quantité d'adsorbant, le pH et les forces ioniques sont les plus significatifs.

- **Le temps d'agitation :**

Le temps d'équilibre est l'un des éléments les plus cruciaux sur le plan économique pour les systèmes de traitement des eaux contaminées [26].

- **La concentration :**

L'augmentation de la concentration d'une substance dans la solution entraîne une augmentation de son adsorption. Cependant, cette augmentation n'est pas proportionnelle, puisqu'elle se déroule progressivement [31]. On constate généralement que, pour des concentrations réduites de produit dissous, le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute convient à la loi de Freundlich. Cette loi n'est plus valide pour de fortes concentrations, et on constate que, malgré l'augmentation de la concentration, l'adsorption atteint un pic avant de diminuer pour devenir négative [27].

- **La Température :**

Selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées, l'adsorption peut être un processus endothermique ou exothermique. La littérature regorge de valeurs d'enthalpie d'adsorption, témoignant de la diversité des processus thermodynamiques [28].

- **Le pH :**

Le pH de l'environnement est un des facteurs clés supervisant le mécanisme de biosorption, étant donné son impact tant sur la constitution du matériau adsorbant que de l'adsorbat, sans oublier son influence sur le processus d'adsorption [30].

- **La masse l'adsorbat :**

L'identification de la quantité minimale et suffisante d'un matériau pour adsorber un contaminant spécifique est une phase essentielle de toute recherche sur l'adsorption, étant donné qu'elle a un impact significatif sur le processus d'adsorption et sur le prix de l'adsorbant [26].

- **La force ionique (NaCl) :**

Un soluté polaire sera davantage attiré par un solvant ou un adsorbant plus polaire. L'adsorption des composés organiques faiblement solubles dans l'eau (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénols et autres dérivés du benzène) a lieu principalement sur des adsorbants hydrophobes (charbon actif, polymères poreux). D'un autre côté, cette adsorption est négligeable pour les adsorbants très hydrophiles (gel de silice, alumine) [33].

- **Porosité :**

Si la taille du pore est inférieure au diamètre de l'une des molécules Les composants de la solution, l'adsorption du composé se produit dans une monocouche [33].

- **Surface spécifique :**

Plus l'aire d'adsorption est vaste, plus le volume de substance pouvant être adsorbé est conséquent [31].

2.7 Equilibre d'adsorption

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (**q_e**) en fonction de la concentration restante dans la solution (**C_e**) à l'équilibre à une température constante en employant l'équation suivante [31]:

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_{eq}) * V}{m} \quad (2.1)$$

Où :

q_{ads} : Capacité d'adsorption du support ($mg.g^{-1}$).

C_0 : Concentration initiale du substrat à $t = 0$ en ($mg.L^{-1}$).

C_{eq} : Concentration du substrat à l'instant t du processus d'adsorption en ($mg.L^{-1}$)

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g).

2.7.1 Classification des isothermes d'adsorption

En règle générale, tous les systèmes adsorbants/adsorbât ne présentent pas le même comportement. On aborde souvent les phénomènes d'adsorption en se concentrant sur leur comportement isotherme. Cette courbe isotherme illustre le lien entre la quantité d'adsorption par unité de masse et la concentration du soluté dans la solution. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et coll en quatre types principaux (Figure 2-5) [32].

Isotherme de type I :

On observe ce genre d'isotherme lorsque le solide adsorbe une unique couche d'adsorbat et dans le cadre de l'adsorption chimique. On le retrouve couramment dans les situations impliquant des adsorbants microporeux, avec une occupation graduelle des sites d'adsorption généralement équivalente.

Isotherme de type II :

C'est le type le plus courant, et d'après BRUNAUER, EMMETT et TELLER (B.E.T.), la première section de la courbe est liée à une adsorption sur une seule couche de molécules, suivie par l'établissement d'une couche multimoléculaire de largeur indéfinie jusqu'à la condensation capillaire.

Isotherme de type III :

La concavité des courbes de cette catégorie est orientée vers l'axe vertical (quantité du soluté). Il est possible qu'une couche à plusieurs molécules se forme à la surface de l'adsorbant. On observe généralement les types II et III dans le cas d'adsorbants ayant une large gamme de tailles de pores. En règle générale, ces trois sortes d'isothermes sont réversibles. La désorption suit le même profil que l'adsorption.

Isotherme de type IV :

Ce genre d'isotherme est le produit de la création de deux strates d'adsorbat sur la surface du solide lorsque les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface solide surpassent celles entre les molécules adsorbées. Dans ce scénario, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est presque pleine.

Isotherme de type V :

Dans ce type, il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie. Cela traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible. Les types IV et V présentent une boucle d'hystérésis caractéristique des mésopores (condensation capillaire) et un plateau de saturation (remplissage complet des mésopores) [3].

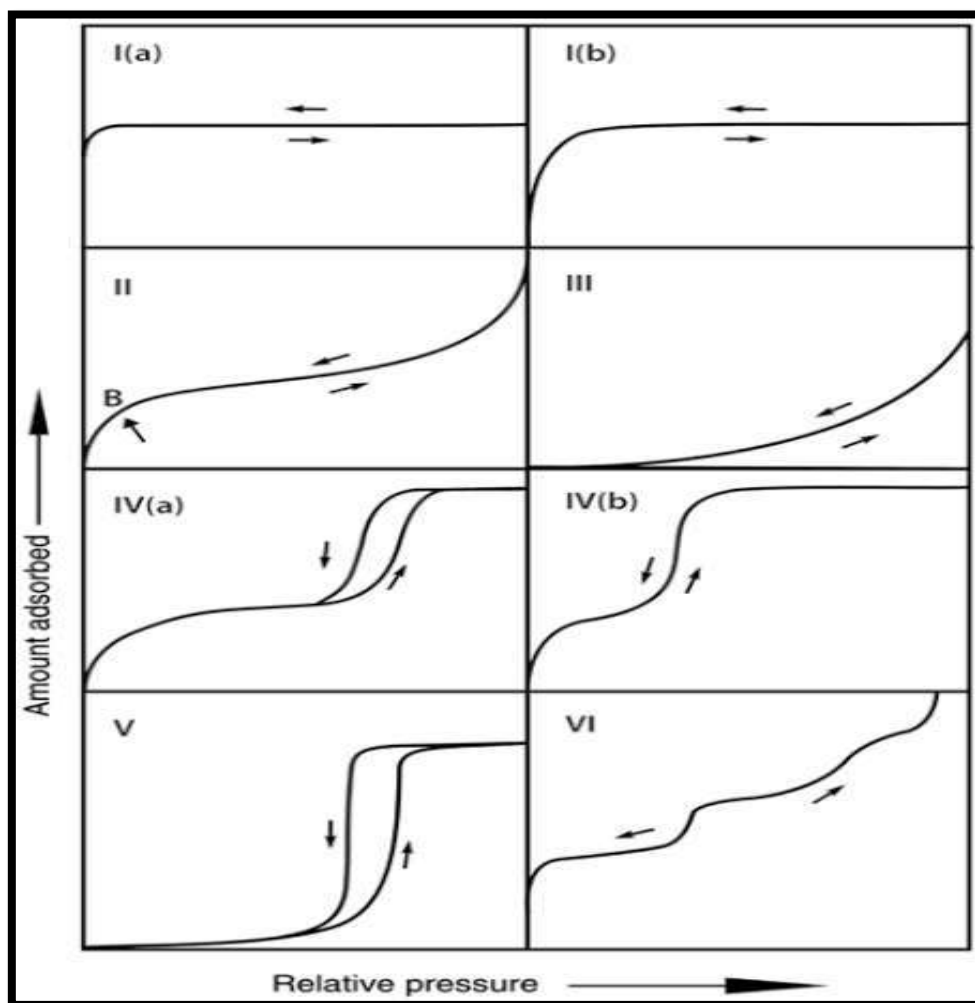


Figure 2-5 Différents types d'isothermes d'adsorption.

2.7.2 Modèles d'isothermes d'adsorption :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elle représente la relation entre la quantité d'adsorbat et la concentration du soluté dans un solvant à une température spécifique. Nous allons énumérer ci-après les lois principales que nous appliquons [25].

2.7.2.a Isotherme de Langmuir :

Selon le modèle d'adsorption de Langmuir, une capacité d'adsorption maximale est associée au recouvrement des sites superficiels par une monocouche. La pertinence de l'isotherme de Langmuir réside dans sa capacité théorique à être appliquée sur une surface parfaitement homogène et en l'absence d'interactions entre les molécules adsorbées [11]. Il est fondé sur les suppositions suivantes :

- Le nombre de sites d'adsorption disponibles à la surface est restreint.
- Un site unique est capable d'adsorber une seule molécule.
- Une couche recouvre totalement la surface.
- La réaction d'adsorption peut se faire dans les deux sens.
- La surface présente une homogénéité énergétique.
- Il n'y a aucune interaction entre les molécules qui sont adsorbées [28].

$$q_{ads} = \frac{q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (2.2)$$

Avec

q_{ads} : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg.L⁻¹).

q_m : Capacité d'adsorption maximale (mg g⁻¹).

K_L : Constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption (L.mg⁻¹).

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir :

$$\frac{C_e}{q_{ads}} = \frac{1}{q_m * K_L} + \frac{1}{q_m} * C_e \quad (2.3)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m * K_L}$ ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre q_m et K_L [28].

2.7.2.b Isotherme de Freundlich :

Le modèle simple et empirique de Freundlich est aussi très souvent utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées [32]. Freundlich représente une adsorption non idéale sur des surfaces hétérogènes ainsi qu'une adsorption multicouche. Sa formule empirique est [28] :

$$q_m = K_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

Avec :

q_{ads} : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

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

K_f : ($mg^{1-\frac{1}{n}} L^{\frac{1}{n}} g^{-1}$).

n : Constantes de Freundlich.

Cette formule est exploitée sous sa forme linéaire [28] :

$$\ln q_{ads} = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) * \ln C_e \quad (2.5)$$

En traçant $\ln q_{ads}$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée l'origine $\ln K_f$ [25].

2.7.2.c Isotherme de temkin :

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbant/adsorbant sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule [24] :

$$q_{ads} = B \ln(AC_e) \quad (2.6)$$

Linéarisée sous la forme :

$$q_{ads} = B \ln A + B \ln C_e \quad (2.7)$$

Où $B = \frac{RT}{b}$

B : constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol).

A : constante de l'isotherme de Temkin (L/g).

R : constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

T : température (K).

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

b : fonction de la chaleur d'adsorption [24].

2.7.3 Cinétique d'adsorption :

L'objectif de la modélisation des cinétiques d'adsorption, qui représente le changement de la quantité de soluté adsorbé sur un support solide au fil du temps, est de déceler les mécanismes qui régulent la rapidité du processus d'adsorption [33].

2.7.3.a Cinétique du premier ordre :

L'équation différentielle de Lagergren (1898), qui décrit la cinétique d'adsorption de premier ordre, est celle qui est le plus fréquemment employée [34].

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (2.8)$$

Où : Q_e et Q_t désignent respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg.g⁻¹ à l'état d'équilibre et à un temps t, tandis que K₁ représente la constante de vitesse du premier ordre (min⁻¹).

La formule linéaire est :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{K_1 - t}{2.303} \quad (2.9)$$

2.7.3.b Cinétique du second ordre :

La forme de l'équation différentielle qui gouverne la dynamique d'adsorption du second ordre est la suivante [34] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (2.10)$$

K₂ est la constante de vitesse du second ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹).

La formule linéaire donnée par :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} * t + \frac{1}{Q_e} \quad (2.11)$$

2.8 Etude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique.

La variation ou la transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°), cette variation dépend de l'état initial et l'état final de $\Delta G^\circ = \text{l'enthalpie libre de l'état final} - \text{l'enthalpie libre de l'état initial}$. Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface de l'adsorbant, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide sur la surface.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.12)$$

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ΔH° est donnée par la relation de Van't Hoff :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (2.13)$$

$$\ln(K_c) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.14)$$

$$K_c = \frac{C_A}{C_e} \quad (2.15)$$

Avec :

K_c : Constante d'équilibre.

ΔG° : L'enthalpie libre (KJ. mole⁻¹).

ΔH° : Variation de l'enthalpie (cal/mole).

ΔS° : Variation de l'entropie (J. mole⁻¹ K⁻¹).

C_A : Concentration initial de l'adsorbat.

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat.

T : Température (K).

R : Constante des gaz parfaits.

2.9 Généralités sur les adsorbants

2.9.1 Définition d'un adsorbant

Les adsorbants sont des matériaux solides microporeux ayant une importante surface par unité de poids (de 100 m²/g ou même plus de 1000 m²/g), ce qui les distingue par leurs caractéristiques externes comme leur porosité et leur surface spécifique. Pour disposer d'une grande capacité d'adsorption, il est préférable d'avoir une surface spécifique importante.

L'accessibilité des molécules adsorbées à la surface interne de l'adsorbant est déterminée par la dimension des micropores. On peut donc décrire les adsorbants en fonction de la distribution de la taille des pores, ce qui permet de sélectionner un adsorbant spécifique pour une séparation donnée. **(Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive) [44].**

Plusieurs matériaux sont utilisés en traitement de l'eau : alumine (Al_2O_3), gel de silice, terre de Fuller, terre à diatomées, tamis moléculaire, résines à macropores, résines à macropores échangeuses d'ions, dioxyde de manganèse et même « floccs de sulfate d'aluminium » et silice activée. Cependant, c'est le charbon actif qui est le plus adsorbant [34].

2.9.2 Les principaux adsorbants :

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants :

- Les charbons actifs
- Les zéolites
- Les gels de silice et les aluminés activées.
- Les zéolites [35].

2.9.3 Caractéristique et choix de l'adsorbant :

Dans l'étude de l'adsorption, le choix de l'adsorbant (charbon actif) est très large, mais peut être restreint par certains critères dans le contexte de la réfrigération solaire à adsorption.

- Les matériaux utilisés comme adsorbants sont de nature poreuse ou microporeuse et possèdent une surface spécifique très étendue.
- L'adsorbant doit présenter une forte capacité d'adsorption à la température de l'environnement et à basse pression, mais l'adsorption est limitée à la température maximale du système et à une pression élevée pour générer une importante quantité de froid.
- Il présente une faible capacité calorifique spécifique et une bonne conductivité thermique.
- Il n'est pas toxique et ne provoque pas de corrosion.

- Le choix de l'adsorbant doit être chimiquement compatible avec l'adsorbat sélectionné et les pores doivent avoir des dimensions similaires à celles des molécules de l'adsorbat.
- Son coût doit être raisonnable et il doit être largement accessible [36].

2.10 Le charbon actif :

2.10.1 Origine du charbon actif :

Il est constitué de diverses substances organiques ou minérales, dérivant de matières animales et végétales telles que la coque de noix de coco, la tourbe et le charbon. On utilise fréquemment les charbons actifs dérivés de ces produits pour le traitement des eaux naturelles ou usées. Pour certaines recherches spécifiques, l'utilisation de produits carbonisables tels que le sucre, qui produit un charbon actif chimiquement pur, peut être nécessaire [34].

2.10.2 Structure du charbon actif :

Le charbon actif est essentiellement constitué d'atomes de carbone. Pour appréhender le comportement d'un solide composé de carbone, il est crucial de connaître son état d'hybridation. Selon la perspective orbitale, l'atome de carbone qui a un numéro atomique de 6 possède trois principales formes orbitales hybridées : sp^3 , sp^2 et sp . Ces différentes hybridations sont responsables des trois structures naturelles basées sur le carbone : le diamant, le graphite et les carbynes. De ce fait, il existe diverses formes cristallines du carbone. Sur mentionne huit types allotropiques en tout, dont les trois naturels précédemment cités, plus le carbone amorphe et quatre formes artificielles, à savoir trois sortes de fullerènes et les nanotubes de carbone [37].

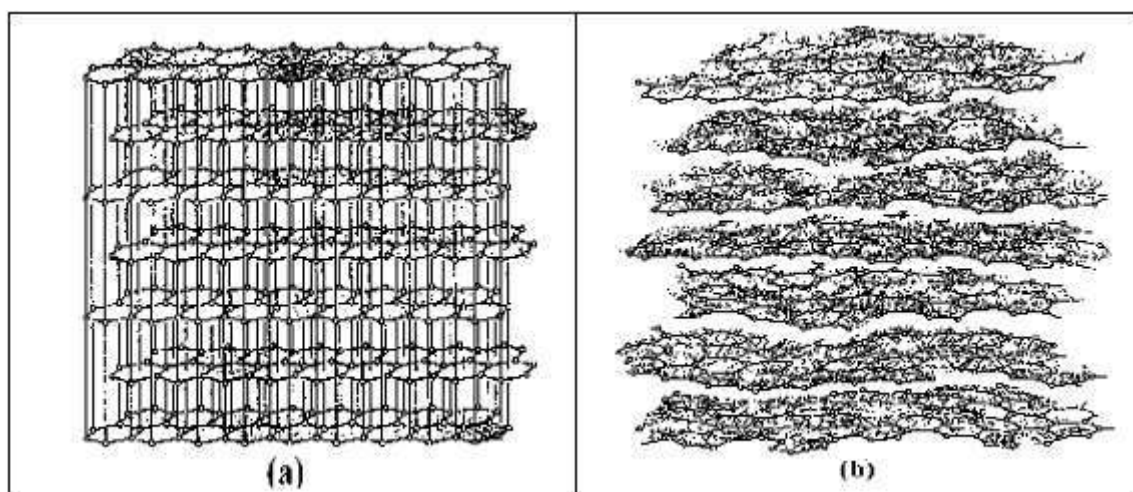


Figure 2-6 Structure cristalline du graphite (a) et du charbon actif (b) [38].

2.10.3 Fabrication :

- **Procédé physique** : Le matériau brut subit une carbonisation à approximativement 600°C pendant une durée de 6 à 8 heures. L'activation fait référence à une oxydation contrôlée à haute température (entre 700 et 1000°C) qui se produit en présence d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant une durée de 24 à 72 heures. La réaction consomme du carbone. $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ La réaction, se produisant plus aisément dans des zones où le carbone est moins concentré, génère des « tunnels » qui favorisent la microporosité [34].
- **Procédé chimique** : La carbonisation et l'activation sont effectuées en même temps à une température variante entre 400 et 600°C, généralement en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc (ce dernier n'étant pas autorisé pour les usages agroalimentaires). Ces agents jouent le rôle de catalyseurs d'oxydation et favorisent à la fois l'expansion de la microporosité et de la mésoporosité grâce à l'augmentation du diamètre des pores.

Le processus de fabrication se termine par des étapes de granulation (pour les charbons actifs en grains (CAG)), de tamisage (en ce qui concerne le charbon actif en poudre (CAP)) et d'emballage [34].

2.10.4 Types des charbons actifs :

2.10.4.a Charbon actif en poudre (CAP) :

Les charbons actifs en poudre ont une taille de particule inférieure à 100 µm, avec un diamètre moyen variant entre 15 et 25 µm. Par exemple, selon la norme ASTM D5158, les particules d'un diamètre égal ou inférieur à 0,177 mm sont classées comme CAP. Leur surface externe importante combinée à leur faible profondeur de diffusion entraîne une adsorption très rapide. Ainsi, ces charbons sont préférentiellement utilisés pour l'adsorption des solutions en mode batch. Les poudres fines trouvent leur application dans le domaine pharmaceutique et servent également à décolorer divers liquides organiques tels que les huiles, les graisses, les vins et les sucres [27].



Figure 2-7 Charbon actif en poudre [39].

2.10.4.b Charbon actif en graine (CAG) :

Le CAG peut être présenté soit sous forme de granulés, soit d'extrudés. On le retrouve en tailles comme 8x20, 20x40 ou 8x30 pour des usages en phase liquide, et en 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur. Par exemple, un charbon 20x40 est constitué de particules qui passent à travers une maille standard américaine n° 20 (0.84 mm) mais qui sont retenues par une maille n° 40 (0.42 mm). Pour de nombreuses applications, la dimension 8x30 est la plus fréquemment employée [27].



Figure 2-8 Charbon actif granulaire [40].

2.10.4.c Charbon actif en extrude :

Le charbon extrudé présente une forme cylindrique, avec des diamètres variant de 0.8 mm à 5 mm. On l'utilise surtout pour des applications en phase gazeuse grâce à sa faible dissipation de charge, sa forte robustesse mécanique et son faible niveau de poussière [41].



Figure 2-9 Charbon actif extrudé [42].

2.10.5 Utilisation du charbon actif :

L'usage du charbon actif se répartit dans divers domaines tels que :

- Traitement de l'eau potable et des eaux usées.
- Purification de produits industriels.
- Le charbon actif est utilisé pour retirer les teintes et les contaminants des matières premières, comme dans le cas de la décoloration du sucre issu de la canne ou de la betterave.
- On utilise le charbon actif dans les systèmes de climatisation et pour la suppression des odeurs d'égouts et des émanations chimiques.
- Dans certaines voitures, les filtres à charbon actif retiennent les émanations d'hydrocarbures non brûlés provenant des véhicules stationnés.
- Dans les dernières années, l'application du charbon actif s'est étendue au traitement des eaux.
- Utilisées non seulement pour leurs propriétés d'adsorbant, mais également pour le rôle de purification joué par les bactéries qui s'y fixent [41].

2.10.6 Les feuilles de palmier dattier comme charbon actif :

Les feuilles de palmier dattier sont perçues comme des dérivés agricoles résultant de la maintenance et de l'élagage des palmiers. Ils constituent une proportion significative des déchets ligno-cellulosiques dans les zones de production de dattes, en particulier en Afrique du Nord et au Proche-Orient. Les feuilles, composés essentiellement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine, contiennent une portion significative de la matière sèche du palmier. Leur structure poreuse les rend propices à une valorisation énergétique ou à une conversion en matériaux adsorbants. La composition en humidité et en éléments organiques

est influencée principalement par les conditions météorologiques et la méthode de collecte. Effectivement, le processus de production de charbon actif à partir du rachis de palmier dattier a été l'objet d'expérimentations. L'objectif était de créer un matériau respectant les standards environnementaux et susceptible d'être utilisé pour le traitement des eaux usées ou la purification atmosphérique.

2.11 Application de l'adsorption :

Il existe plusieurs exemples d'application de l'adsorption, notamment :

- Le traitement de l'air chargé de composés organiques volatils
- L'extraction de métaux lourds à partir des eaux usées industrielles.
- La purification, le séchage et l'élimination des odeurs des gaz.
- L'opération de raffinage [26].

2.12 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons réussi à caractériser l'adsorption principalement comme une réaction de surface et à différencier la physisorption de la chimisorption. Nous avons aussi présenté diverses sortes d'isothermes d'adsorption ainsi que les modèles fréquemment employés pour décrire ces isothermes. Pour finir, j'ai mentionné plusieurs matériaux adsorbants provenant de sources variées. L'adsorbant le plus couramment cité parmi ceux-ci est le charbon actif.

Chapitre 03: Matériels et méthodes

Chapiter 3: Matériels et méthodes.

3.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous détaillons les réactifs, le matériel et les procédures expérimentales et analytiques mises en œuvre durant l'étude. Nous avons tenté d'examiner l'impact des divers paramètres sur le processus d'adsorption, à savoir la concentration initiale, le temps, le pH, la cinétique, les isothermes d'adsorption et, finalement, la thermodynamique d'adsorption sur un adsorbant dérivé de la chimie verte, les feuilles de palmier dattier. Une étude a été menée sur un polluant inorganique, le cobalt.

3.2 Matériels et Méthodes :

-Becher	-Fiole jaugées de (50ml)	-Verre de montre
-Papier filtre	-Flacons en plastique et en verre	-Barreaux magnétiques
-Creusé	-Pipette graduée	-Seringue
-Eprouvette	-Cristallisoir	-Entonnoir

3.2.1 Réactifs utilisés :

- Le chlorure de cobalt (II).
- La soude caustique NaOH (0.1M).
- Acide chlorhydrique HCl (0.1M).
- Eau distillée.
- le chlorure de sodium NaCl

3.2.2 Appareillages

-Etuve	-Spectrophotomètre UV-visible	- pH-mètre
-Agitateur magnétique	- La spectrométrie infrarouge	- Plaque chauffante
-Thermomètre	- Balance de précision	

3.3 Mode opératoire :

3.3.1 Généralités sur les déchets du Feuilles de palmier dattier :

Un déchet est tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien, meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon. Autrement dit, tout élément qui est abandonné est un déchet. Ce n'est pas pour autant que cet élément est inutilisable, en l'état ou après modification. Seuls les

déchets qualifiés d'ultimes sont réellement inutilisables et doivent être stockés pour éviter des pollutions de l'environnement [2].

Les feuilles de palmier sont plumeuses et composées, mesurant entre 3 et 6 pouces de long. Le palmier possède de nombreuses ramures. Le nombre de feuilles peut varier entre 30 et 105 en fonction de la variété, des conditions environnementales et des pratiques agricoles. Le palmier génère entre 10 et 20 plants annuellement. Un quotidien. La durée de vie d'un journal varie entre 3 et 7 ans, et ces derniers s'avèrent efficaces dans le processus de représentation. Durant la première année de sa vie, la photosynthèse est bénéfique, mais l'efficacité des feuilles à réaliser ce processus diminue au fur et à mesure qu'elles se développent. Dans le contexte de la formation, l'expression « En âge » pourrait être reformulée pour maintenir son sens tout en modifiant sa structure ou ses mots [46].



Figure 3-1: Feuilles de palmier dattier

3.3.2 Méthodes de préparation :

|Préparation du charbon actif :

Le schéma suivant explique en détail les différentes étapes suivies pour la préparation de notre charbon actif à base de feuilles de palmier dattier

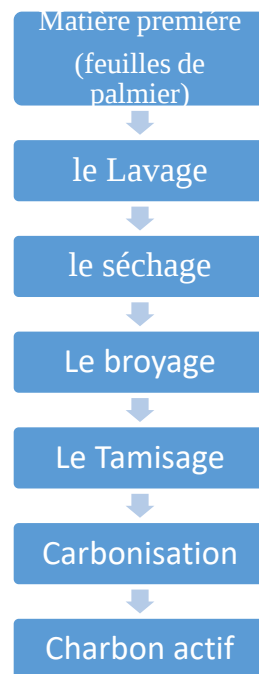


Figure 3-2: schéma représentant la préparation du Charbon actif

- **Le Lavage** : Les feuilles des palmes sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes jusqu' à l'obtention des eaux de lavage claires.
- **Le séchage** : Le séchage des matériaux a été réalisé dans une étuve, pendant 24 heures à 105°C. En vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux.



Figure 3-3:le séchage de fibre de palmier à une température ($T=105^{\circ}\text{C}$)

- **Le broyage** : a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille à l'aide d'un mortier de pilon.



Figure 3-4: broyeur électrique

- **Le tamisage** : Les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur, pour des grains de même taille (125 μ m).



Figure 3-5: Tamiseur vibrant

- **Carbonisation** : Le résidu a été introduit dans un four à moufle réglée à 400°C, et maintenu à cette température pendant 2 heures. Une fois carbonisé, le matériau obtenu a été déjà broyé.



Figure 3-6: La carbonisation dans un four à moufle $T=400^{\circ}\text{C}$ pendant 2h

Le charbon actif a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage claire de $\text{pH}=7$, enfin Le charbon actif est séché pendant 48h à une température de 105°C dans une étuve.

3.4 Préparation de Solution mère :

Pour réaliser les différentes expériences de sorption, on a préparé de solution mère en Cobalt à une concentration $C_0 = 1000 \text{ mg/L}$. Pour cela, on a fait dissoudre $m=4,04\text{g}$ de chlorure de cobalt hexa hydraté dans $V=1000 \text{ ml}$ d'eau distillée. Les solutions filles de cobalt ont été préparées en diluant la solution mère avec un volume approprié d'eau distillée jusqu'à la concentration souhaitée.



Figure 3-7: solutions mère et filles du cobalt.

3.5 Courbe d'étalonnage :

Afin d'établir la courbe d'étalonnage du cobalt qui est établie pour une gamme de concentration du cobalt. Cette droite d'étalonnage (figure 3.8) présente l'absorbance (Abs) en fonction de la concentration C_0 .

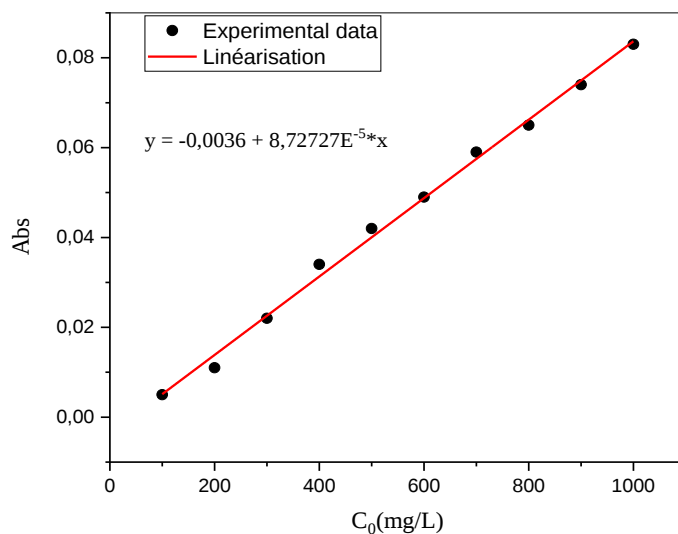


Figure 3-8: courbe d'étalonnage.

3.6 Caractérisation de charbon active :

3.6.1 Rendement :

On a déterminé le rendement de pyrolyse RP (%) de charbon. Pour cette étape on pèse l'échantillon avant et après la pyrolyse et on calcule le rendement de pyrolyse selon l'équation suivante :

$$RP (\%) = \frac{m_f}{m_i} * 100 \quad (3.1)$$

Avec :

m_i : masse de charbon avant la pyrolyse (g) ;

m_f : masse de charbon après la pyrolyse (g) ;

RP (%): rendement de la pyrolyse.

Pour notre charbon actif : RP=50%

3.6.2 PH de point de charge zéro :

Le point de charge zéro (pHPZC) du charbon actif a été déterminé à l'aide d'une méthode simple. Dans cette procédure, environ 50 mg de biochar ont été ajoutés à chacune des six fioles volumétriques contenant 50 mL d'une solution de NaCl 0,1 M. Le pH initial de ces solutions a été ajusté à des valeurs allant de 2 à 12. Les suspensions ont ensuite été agitées pendant 24 heures pour atteindre l'équilibre. Après cette période d'incubation, le pH final (pHf) de chaque solution a été mesuré. On trace le graphe $(\text{pHf} - \text{pHi}) = f(\text{pHi})$ l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

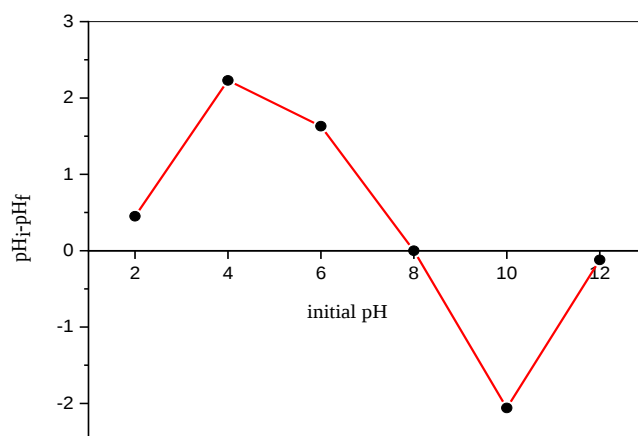


Figure 3-9: pH de point de charge zéro.

D'après les résultats des expériences, le charbon actif présente un point de charge zéro (pH_{PZC}) à une valeur de 8, ce qui suggère que la surface du charbon actif présente une charge positive lorsque le pH est inférieur à 8 et une charge négative lorsque le pH est supérieur au point de charge zéro (pH_{PZC}).

3.7 Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie UV-visible se base sur les transitions électroniques, c'est-à-dire le transfert d'un électron d'une orbitale stable vers une orbitale instable, qui est déclenché par l'absorption de radiations électromagnétiques dans les gammes UV (200-400 nm) et visible (400-700 nm). Dans

le cadre de notre étude, nous avons fait appel à un spectrophotomètre UV/visible « UV : visible PerkinElmer UV /VIS Spectrometer Lambda 25 » [47].



Figure 3-10: Spectromètre UV-visible Lambda 25

3.7.1 Principe de fonctionnement

L'énergie interne d'une molécule est constituée de la somme de l'énergie électronique qui assure les liaisons atomiques et des énergies de vibration et de rotation résultant des mouvements internes de la molécule. La spectroscopie ne s'intéresse pas directement aux déplacements des molécules, car leur énergie n'est pas quantifiée.

Quand la molécule capte un rayonnement ultraviolet (ou visible), son énergie interne, considérée comme une énergie électronique, s'accroît. En effet, cette dernière est généralement largement supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui appartiennent au domaine infrarouge.

L'absorption entraîne donc un déplacement des électrons de l'état fondamental vers un état excité, ce qui assure les liaisons au sein de la molécule.

3.8 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie FTIR est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption ou d'émission infrarouge d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz. Et cela dépend de l'analyse des schémas de vibration des particules : les schémas d'allongement et de déformation. Les fréquences de vibration dépendent des atomes impliqués et du type de liaison considéré. Ainsi, les schémas de vibration et la fréquence associée permettent de déterminer différentes liaisons chimiques.

3.8.1 Principe :

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par de liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique, les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Il est à noter que la plupart des fréquences des vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique.

Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des fréquences des vibrations de la molécule [48].

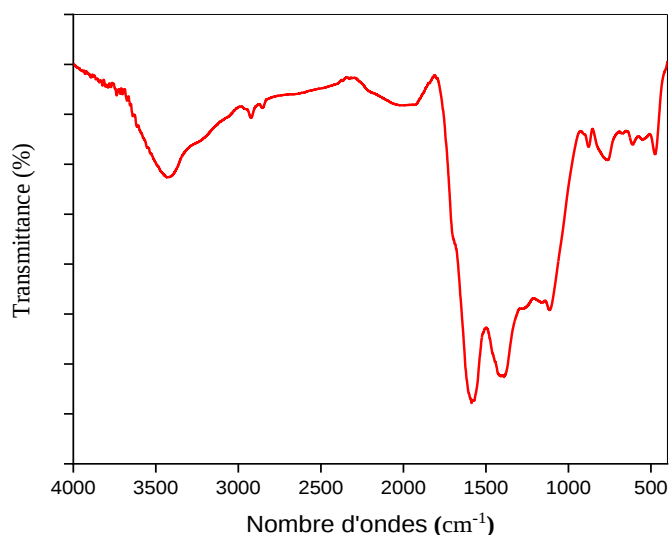


Figure 3-11: Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de charbon actif.

La spectroscopie FT-IR est une analyse appropriée pour caractériser les groupes fonctionnels de l'adsorbant préparé. La figure 3.11 montre les spectres FT-IR enregistrés dans la gamme 4000-400 cm⁻¹. Le tableau 3-1 résume les principaux groupes fonctionnels caractérisant notre charbon actif.

Table 3-1: les principaux groupes fonctionnels de charbon actif

nombre d'onde (cm ⁻¹)	vibration
3432	Vibration d'étirement O-H et liaison hydrogène des groupes hydroxyle
2952 et 2852	groupes d'étirement symétrique CH ₂ et d'étirement asymétrique CH ₂ de la cellulose et de l'hémicellulose.
1582	Vibrations d'étirement C=C ou liaisons carboxyliques qui indiquent la présence de structures dérivées de la lignine et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans la matrice du charbon actif
1396	Les vibrations des groupes C-H et C-O dans les anneaux de polysaccharides
1110	est attribuable soit à l'étirement C-OH dans les phénols, soit à l'étirement C-O dans les éthers cycliques.

Chapitre 04: Résultats et Discussion

Chapitre 04: Résultats et Discussion

4.1 Introduction

Dans ce chapitre l'adsorption du cobalt sur charbon actif préparé à partir rachis de palmier a été investiguée en variant les paramètres opératoires, le pH de la solution, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale de cobalt, le temps de contact et la température. L'analyse du filtrat (surnageant) a été suivie par spectrométrie d'absorption uv-visble et celle du support par infrarouge. L'étude des isothermes d'adsorption, les modèles cinétiques d'adsorption ont été appliqués aux résultats expérimentaux pour définir l'ordre de la réaction d'adsorption. Enfin l'effet de la température a été étudiier et les paramètres thermodynamiques ont été déterminés.

4.2 Les effets des paramètres sur la capacité d'adsorption :

4.2.1 Effet de la concentration initiale :

L'effet de la concentration initiale de cobalt sur l'adsorption par charbon active a été étudié en variant la concentration initiale de 400 à 700 mg/L, en présence de 10 g/L de l'adsorbant dans les solutions, et un temps de contact de 240 min et la Vitesse d'agitation ($V=250\text{tr/min}$), $T=20\text{ C}^\circ$ et $\text{pH}=6,4$ les résultats sont présentés par les figures (4.1)

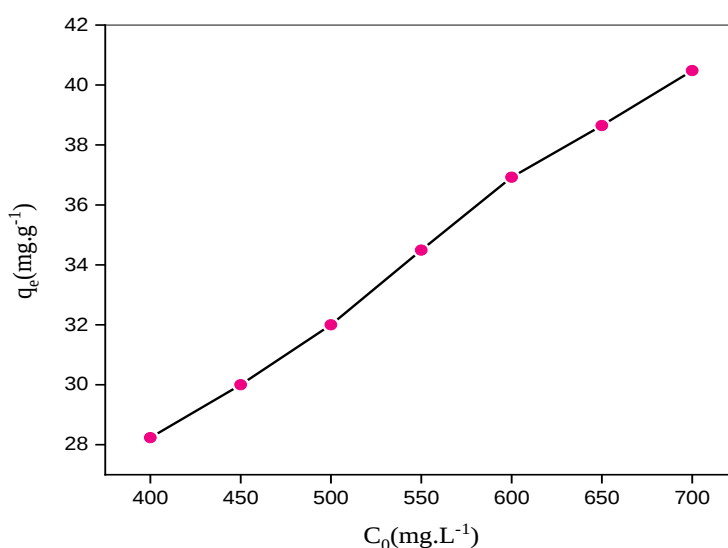


Figure 4-1: Effet de la concentration initiale

Les résultats montrent que la quantité de cobalt adsorbée par charbon actif utilisés, lors de cette étude à l'équilibre est d'autant plus importante, nous observons que l'augmentation de la concentration initiale entraine une augmentation de la quantité adsorbée à cause de la

disponibilité des sites actifs sur la surface du charbon préparé. Jusqu'à la stabilisation de phénomène, donc il y a une saturation des sites actifs par le polluant (cobalt).

4.2.2 Effet de temps:

Pour bien voir l'effet de temps du contact sur l'adsorption du cobalt sur charbon préparé, nous avons mis en contact pendant des intervalles de temps différents (10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 240 et 300 min), des solutions de 30ml, avec une concentration initiale d'adsorbant (400mg/l), au pH=6.4 de la solution, à une température de 20 °C, sous une vitesse d'agitation de 250 tr/min. Les résultats sont présentés dans la figure (4.2).

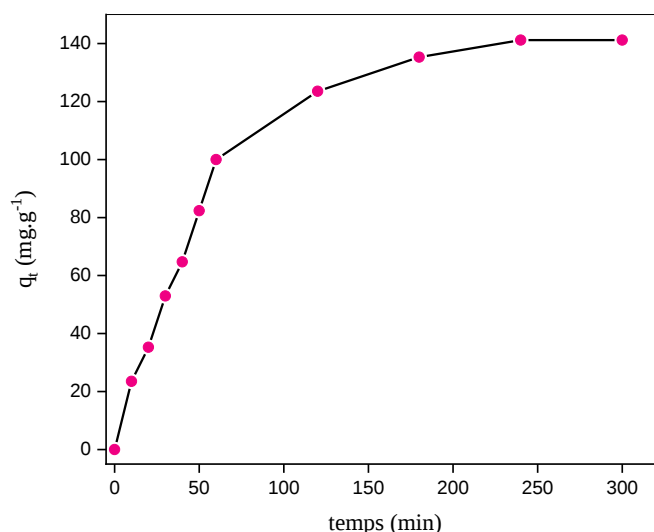


Figure 4-2: Effet de temps ($C_0=400\text{mg/l}$, pH=6.4, $T=20\text{ °C}$)

Comme le montre la figure (4.2), la cinétique d'adsorption du cobalt sur notre de charbon actif présente un comportement triphasé caractéristique suggérant un processus d'adsorption réussi. Au cours des 60 premières minutes, on observe une augmentation notable de la capacité d'adsorption, qui s'explique par l'abondance de sites de liaison actifs à la surface de l'adsorbant. Le taux d'adsorption diminue progressivement avec l'augmentation du temps de contact, ce qui suggère une diminution du nombre de sites de surface disponibles et des effets de saturation potentiels. Après environ 240 minutes, la capacité d'adsorption atteint un plateau, ce qui suggère que l'équilibre a été atteint et qu'il n'y a plus d'adsorption significative.

4.2.3 Effet de la masse d'adsorbant

L'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption par charbon active a été étudié en variant la masse de (1 à 10 g/L), avec une concentration initiale d'adsorbat (400mg/l) et un temps de contact de 240 min et la Vitesse d'agitation ($V=250\text{tr/min}$), $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6,4$ les résultats sont présentés par les figures (4.3)

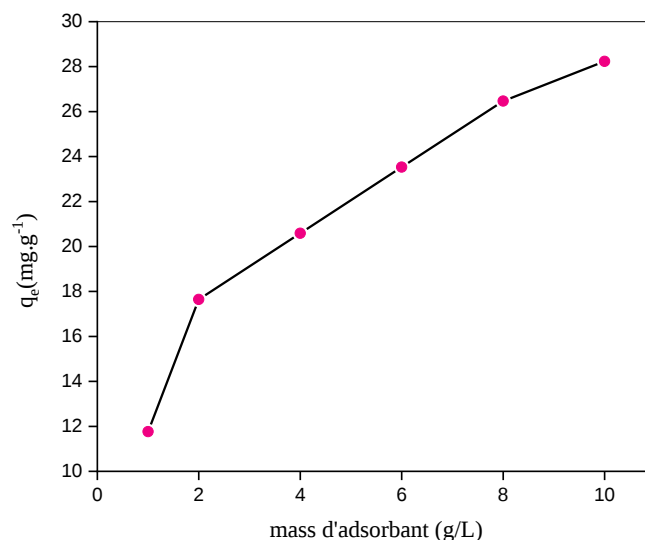


Figure 4-3: Effet de la masse d'adsorbant

Le dosage d'adsorbant est un facteur critique car il affecte directement la capacité de l'adsorbant pour une concentration initiale spécifique de l'adsorbat dans des conditions de fonctionnement données. Comme le montre la figure 4.3, l'augmentation du dosage du charbon actif de 1 à 10 g/L a entraîné une amélioration de la capacité d'adsorption du cobalt de 11,76 à 28,23 mg.g^{-1} . Cette amélioration de l'élimination à des dosages plus élevés devrait être due à la plus grande surface disponible et à un plus grand nombre de sites d'adsorption.

4.2.4 Effet de pH :

Dans toute analyse d'adsorption, le pH joue un rôle déterminant étant donné qu'il peut affecter la configuration de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que le processus d'adsorption lui-même. Nous avons examiné l'efficacité d'adsorption à divers pH (2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8).

L'ajustement du pH est fait avec l'acide chlorhydrique pour les pH acides et l'hydroxyde de sodium pour les pH basiques, selon le pH désiré. On fixe les paramètres suivants : Concentration initiale 400 mg/l, vitesse d'agitation 250tr/min, masse d'adsorbant 10 g/L. Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés dans le tableau figure 4.4.

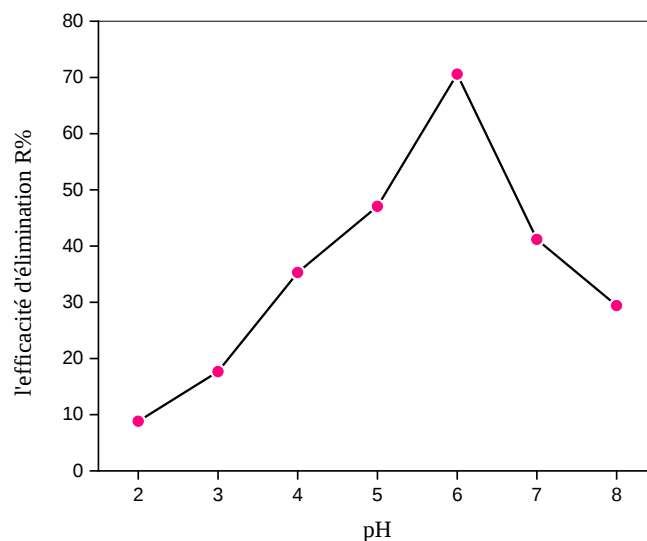


Figure 4-4: Effet de pH

Les résultats de la figure 4.4 ont permis de vérifier que lorsque le pH de la solution augmente, l'efficacité d'élimination du cobalt s'améliore. Ceci est dû au fait qu'à des niveaux de pH plus bas, la concentration de proton H^+ dans la solution augmente, entrant en compétition avec le $Co(II)$ pour les sites vacants accessibles sur la surface de l'adsorbant. Le degré plus élevé de proton H^+ augmente la densité de charge positive sur la surface, ce qui peut repousser les ions $Co(II)$ chargés positivement, minimisant ainsi leur affinité d'adsorption. L'efficacité maximale a été observée à un pH de 6. Cependant, la baisse de l'efficacité de l'adsorption au-delà du pH de 6 a été observée. La diminution de l'efficacité de l'adsorption au-delà du pH 6 est due au développement de complexes hydroxydes de $Co(II)$ dans la solution. À mesure que le pH augmente, le degré de (OH^-) croît, entraînant la formation de $Co(OH)_2$. Le complexe d'hydroxyde est moins susceptible d'être adsorbé.

4.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

Quelques modèles d'adsorption sont d'écrits ci-dessous : Langmuir, Freundlich et modèle du Temkin. L'étude des isothermes est effectuée pour comprendre le phénomène d'adsorption sur le charbon préparé à partir des rachis palmier. Ces isothermes sont établies à une température ambiante et sous les conditions opératoires.

4.3.1 Isotherme de Langmuir

Pour le modèle de Langmuir, nous avons tracé la droite $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ pour la détermination des constantes K_L et q_m . La figure 4.5 présente l'application de l'isotherme de Langmuir.

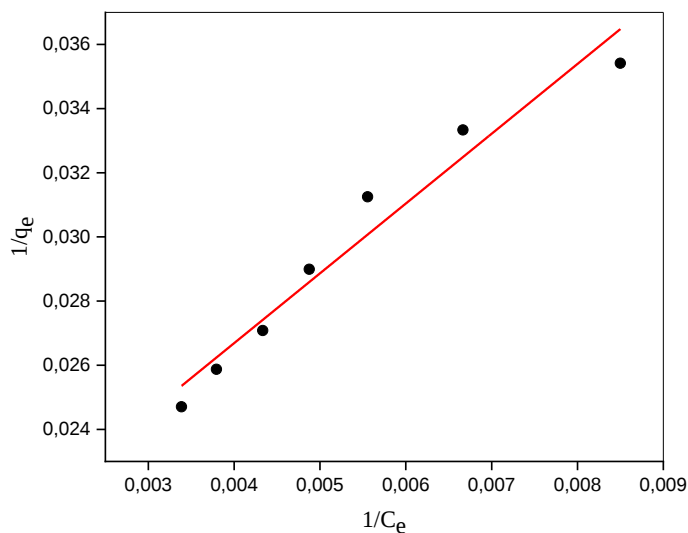


Figure 4-5 : L'application d'isotherme d'adsorption de Langmuir à 20 °C

4.3.2 Isotherme de Freundlich

Pour ce modèle, nous avons tracé $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$ qui est représentée par la figure 4.6.

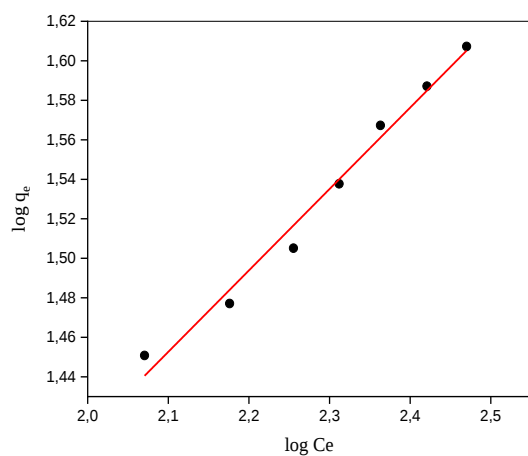


Figure 4-6 : L'application de l'isotherme d'adsorption de Freundlich à 20 °C

4.3.3 Isotherme de Temkin

Pour ce modèle, nous avons tracé q_e en fonction de $\ln C_e$ qui est représentée par la figure 4.6.

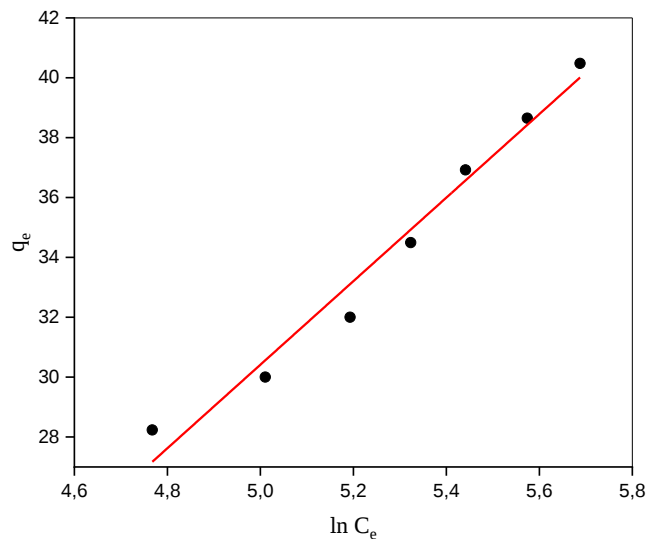


Figure 4-7: L'application de l'isotherme d'adsorption de Temkin à 20 °C

Le tableau 4-1 regroupe les valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et Temkin, extrapolées à partir des droites de ces modèles.

Table 4-1: Paramètres des isothermes d'adsorption

Isotherme	Paramètre
Langmuir	$q_m \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}=55,61$
	$K_L=0,0082$
	$R_L=0,232$
	$R^2=0,94$
Freundlich	$K_F=3,864$
	$n=2,41$
	$R^2=0,98$
Temkin	$B_T=13,95$
	$K_T=0,059$
	$R^2=0.969$

Les résultats présentés dans le tableau 4-1 ont validé le fait que l'adsorbant s'alignait fortement sur Freundlich, avec un coefficient de détermination impressionnant de 0,98. Cela signifie que l'adsorbant et l'adsorbant ont des interactions positives, ce qui indique une hétérogénéité de la surface avec une adsorption multicouche, et propose une adsorption sur une surface avec différentes énergies [49]. En outre, la valeur de $K_F = 3,864$ vérifie une affinité plus élevée entre le Co(II) et le charbon actif à base de rachis de palmier dattier, ce qui indique une adsorption plus forte. Le coefficient de $n = 2,41$ dépasse 1,0, ce qui indique une adsorption favorable. Par conséquent, l'adsorbant charbon actif à base de rachis de palmier dattier a été identifié comme un moyen efficace d'éliminer le Co(II) du milieu.

4.4 Cinétique d'adsorption sur charbon actif :

Les résultats obtenus ont été modélisés suivant les équations cinétiques simplifiées du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption.

4.4.1 Modèle de pseudo premier ordre :

La figure 4.8 présente l'application du modèle de pseudo-premier ordre à l'adsorption de cobalt par le charbon actif à base de rachis de palmier dattier.

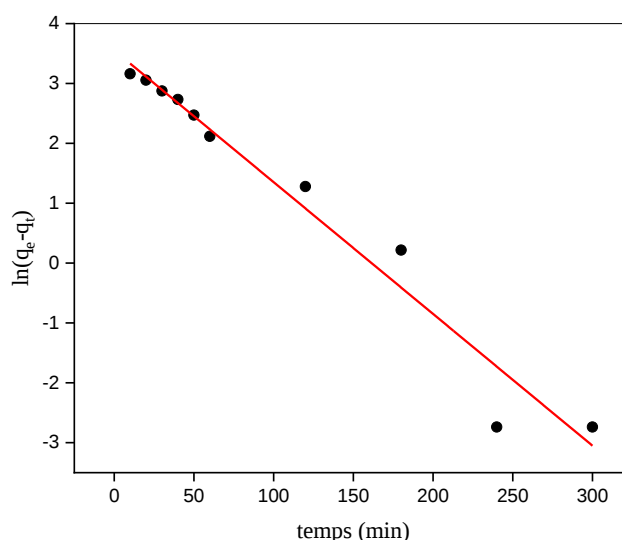


Figure 4-8: Cinétique du pseudo-premier ordre

4.4.2 Modèle de pseudo second ordre :

L'application du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre est représentée par la figure 4. 9 pour l'adsorption de de cobalt par le charbon actif à base de rachis de palmier dattier.

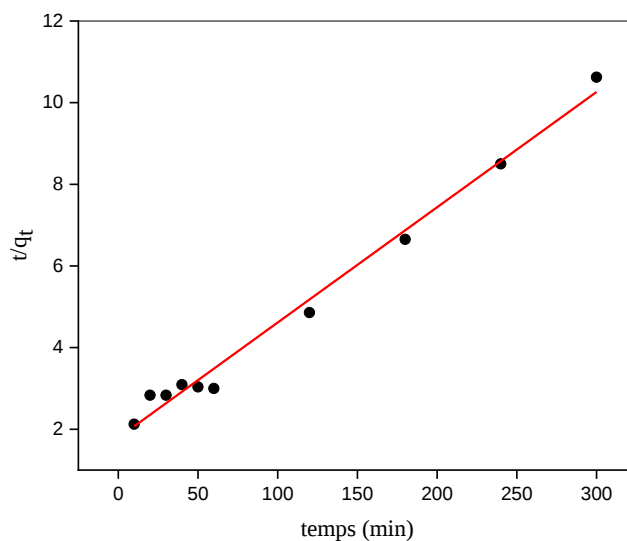


Figure 4-9 : cinétique de pseudo-deuxième ordre

Le tableau 4-2 regroupe les paramètres de réaction pseudo premiers et deuxièmes ordres, calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine.

Table 4-2: Paramètres des cinétiques d'adsorption

modèle cinétique	Paramètre
PPO	$q_e (\text{mg.g}^{-1}) = 34,95$ $k_2 (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}) = 0,000697$ $R^2 = 0,987$
PSO	$q_e (\text{mg.g}^{-1}) = 35,41$ $k_1 (\text{L.min}^{-1}) = -0,0000734$ $R^2 = 0,959$

Le tableau 4-2 présente les valeurs des paramètres pour chaque modèle cinétique. En outre, la pente du modèle cinétique du second ordre a montré une plus grande conformité que les autres modèles. En plus d'une quantité d'adsorption de $34,95 \text{ mg g}^{-1}$, le coefficient déterminant était de 0,987.

4.5 Etude thermodynamique

L'effet de la température sur le processus d'adsorption a été étudié dans une plage de température allant de 293 à 323, Les courbes de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ sont linéaires ($R^2 = 0,9943$), et leurs courbes sont présentées dans la figure 4.10. Les paramètres thermodynamiques

de l'adsorption de cobalt sur le charbon actif a base des rachis palmier dattier sont présentés dans le tableau 4-3.

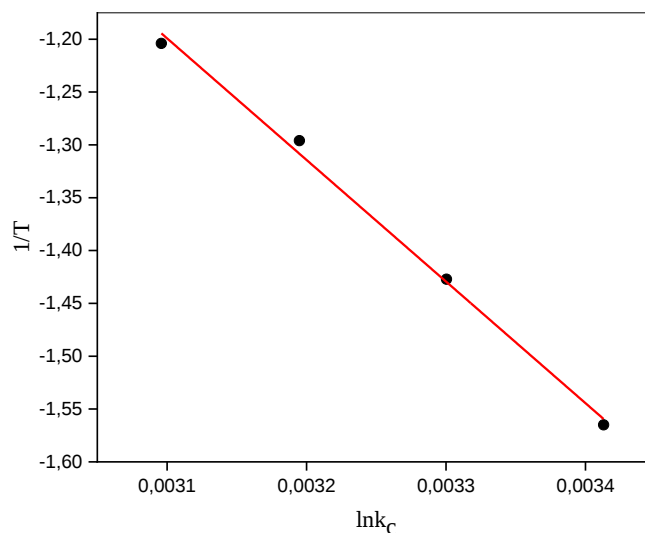


Figure 4-10 : Courbe de van't Hoff de l'adsorption de Cobalt sur charbon actif.

Table 4-3: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cobalt sur le charbon actif

Température (K)	ΔG^0 (KJ/mol)	ΔH^0 (KJ/mol)	ΔS^0 (J/K.mol)	R ² (%)
293	3,812	9,570	19,699	99,43
303	3,595			
313	3,372			
323	3,233			

La gamme de changement d'énergie (ΔG^0) (3,812 à 3,233 kJ/mol) à différentes températures indique qu'il s'agit d'un processus de physisorption spontané qui a pu se produire. Les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 ont été calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

Les valeurs de la variation d'enthalpie (ΔH^0) et de la variation d'entropie (ΔS^0) sont respectivement de (9,750) kJ mol⁻¹ et de 19,699 J mol⁻¹ K⁻¹. La valeur positive de ($\Delta H^0 > 0$) pour l'élimination du cobalt confirme que le processus d'adsorption est de nature endothermique. La valeur positive du changement d'entropie suggère l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide-solution pendant l'adsorption de cobalt sur le charbon actif.

Conclusion générale

Cette investigation s'est concentrée sur la valorisation des feuilles de palmier dattier, un sous-produit agricole abondant, par leur conversion en un adsorbant carboné. L'objectif principal était d'évaluer expérimentalement la capacité du matériau résultant pour l'adsorption des ions cobalt (II), un métal lourd représentatif, en solution aqueuse, en vue de son application dans le traitement des eaux et des eaux usées. La contamination des ressources en eau par un large éventail de polluants, émanant des activités agricoles, industrielles et autres activités anthropiques, constitue une menace persistante, rendant nécessaire le développement de stratégies de remédiation efficaces. Bien que cette étude se soit focalisée sur un métal lourd, le défi plus large englobe divers contaminants, y compris les polluants organiques.

L'efficacité de tout procédé d'adsorption dépend de manière critique de l'affinité spécifique entre le matériau adsorbant et le soluté cible, ainsi que de l'optimisation méticuleuse des paramètres opératoires clés tels que le pH de la solution, la concentration initiale de l'adsorbat et la température du système.

Les principaux résultats issus de cette étude expérimentale sont résumés comme suit :

- Une corrélation positive directe a été observée entre la concentration initiale en cobalt (II) et la capacité d'adsorption à l'équilibre de l'adsorbant carboné préparé.
- Les données d'équilibre d'adsorption ont été analysées à l'aide des modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich, qui sont fréquemment employés par les chercheurs pour décrire le comportement de partage dans les systèmes adsorbant/adsorbat. Ces deux modèles ont fourni des informations sur le mécanisme d'adsorption.
- Les données cinétiques de l'adsorption du cobalt (II) sur l'adsorbant carboné préparé ont été le mieux décrites par le modèle cinétique du pseudo-second ordre.
- L'efficacité d'adsorption des ions cobalt (II) a montré une dépendance positive vis-à-vis de la température, indiquant la nature endothermique du processus d'adsorption.

Ces résultats soulignent le potentiel de l'adsorbant carboné dérivé des feuilles de palmier dattier en tant que matériau peu coûteux et durable pour l'élimination du cobalt des milieux aqueux. Ce travail contribue à l'ensemble croissant des recherches sur la valorisation des déchets pour des applications environnementales.

Néanmoins, cette étude représente une exploration initiale, et des recherches supplémentaires sont justifiées pour approfondir ces résultats. Les pistes de recherche futures devraient envisager :

- L'évaluation d'autres sous-produits agricoles ou industriels comme matériaux précurseurs pour la synthèse de nouveaux adsorbants.
- Une évaluation complète de l'efficacité de l'adsorbant préparé vis-à-vis d'un éventail plus large de polluants prioritaires, incluant divers composés organiques et autres espèces inorganiques, afin de déterminer sa polyvalence et sa sélectivité.

Ceci permettrait d'élucider davantage l'applicabilité pratique et l'impact plus large de tels matériaux issus de sources durables dans les efforts de remédiation environnementale.

Référence bibliographique :

1. HEMIDA.M. N, Juin 2022, Etude de l'adsorption du cadmium sur un charbon actif issu d'algue marine, Mémoire du Projet de fin d'étude, Université 8 Mai 1945, Guelma.
2. Z. GHADDAB, CH.E. GHADDAB, Etude de l'adsorption d'un polluant sur la surface d'un adsorbant préparé à partir de la sciure de bois, Mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra, 2020/2021.
3. M.CHOUAT, F. LABOUBI, Etude l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Université Mohamed Khider, Biskra, juin 2013.
4. S. ARRIS, « Etude Expérimentale De L'élimination Des Polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous-Produits De Céréales », Thèse Du Doctorat En Sciences En Génie Des Procèdes, Faculté Des Sciences De L'ingénieur Département De Chimie Industrielle, 2009.
5. CH. BERKANI, M. BIRECHE, « Modèle De Prévision De La Production De Biogaz Issu De La Station D'épuration De Baraki-Alger », Diplôme d'Ingénieur d'Etat En Hydraulique, Ecole National Polytechnique, Baraki-Alger, 2016.
6. N.E. Benchoula, « Etude De L'évolution De La Pollution Minérale Des Eaux Potables 'AEP' De La Région De Ouargla », Master Académique, Université Kasdi- Merbah, Ouargla, 2018.
7. A. KHALFAOUI, « Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane », Doctorat En Sciences En Génie Des Procèdes, Université Mentouri, Constantine, 2012.
8. R. REZEG, « Étude Hydrogéochimique de la Pollution Minérale des Eaux Souterraines du Complexe Terminale (CT) de la Région de Ouargla Sud-Est Algérien », Master Académique, Université Kasdi-Merbah, Ouargla, 2019/2020.
9. GH. CHAKMAK, A. NEMOUCHI, « Etude Comparative De L'impact Ecotoxicologique D'eaux De Barrage Beni Haroun Sur Les Populations Des Poissons », Diplôme De Master Domaine : Sciences De La Nature Et De La Vie, Université Des Frères Mentouri, Constantine 1, 2023.

10. I. MEZIANI, B. HACHACHE, « Contribution A L'étude De La Qualité Physico-Chimique De L'eau De La Moyenne Seybouse », Mémoire De Master Sciences De La Nature Et De La Vie, Université 8 Mai 1945, Guelma, Juin 2015.
11. S. Aziri, « Etude De L'adsorption Du Nickel Par Des Biosorbants », Mémoire De Magister En Chimie, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2012.
12. H. SEGHIR, N. SADAOU, « Phytoremédiation D'un Sol Pollué En Zinc Par La Plante Coriandû Album (Coriandre) », Master Sciences Et Génie De L'environnement, Université A. M. Oulhadj, Bouira.
13. S. TAOUAI, N. KERD EL OUAD, « Détection Des Métaux Lourds Dans Le Site De Rejet Des Eaux Usées De La Ville De Biskra (Chaâbet Roba) », MÉMOIRE DE MASTER Spécialité : Biochimie Appliquée, Université Mohamed Khaider, Biskra, 2021/2022.
14. S. Bouguerra, « Effet De La Modification De La Surface Du Charbon Actif Sur L'adsorption Du Zinc Et Du Cadmium », Master Ii En Chimie Industrielle, Université Saad Dahleb, Blida, 2010-2011.
15. A. Sakhraoui, CH. Lamri, « Adsorption D'un Polluant Inorganique : Cuivre Par Le Charbon Actif », Master En : Génie Des Procédés, Université De Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi, Bordj Bou Arreridj, 2022/2023.
16. Y. DENIDENI, H. MAGHNEM, « Etude De L'adsorption Des Ions Manganèse Et Chrome Sur La Biomasse « Pleurotus Mutilus », Diplôme D'ingénieur d'Etat En Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, 2017.
17. M.GATTAOUI, M. KRARBI, « Elaboration Et Caractérisation D'oxyde De Cobalt Par La Méthode Spray Pyrolyses », Master Académique Sciences De La Matière, Université Kasdi Merbah, Ouargla, 2020 /2021.
18. M. Rakotomavonirina Ravo Lalao, « Intérêts Pédagogiques Du Gisement De Nickel Et Cobalt A Ambatovy Moramanga », Mémoire De Fin D'études En Vue De L'obtention Du Certificat D'aptitude Pédagogique De L'école Normale, Université D'Antananarivo Ecole Normale Supérieure, 2013- 2014.
19. <https://www.utinam.cnrs.fr/cobalt/> consulté le (19/05/2025).
20. [Cobalt, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement](#) consulté le (28/04/2025).

21. <https://academic.oup.com/bmb/article/68/1/167/421303> 19/05/2025.19/05/2025 consulté le (15/05/2025).
22. <https://www.unep.org/resources/report/global-chemicals-outlook-ii-legacies-innovati> consulté le (19/05/2025).
23. K. AMEL, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse du doctorat en sciences, Université Mentouri De Constantine, 2012.
24. CH. Djelloul, O. Hamdaoui, Desalination and water treatment, Article scientifique, 2014.
25. L.MEFTAH, K. SAHNOUN, S. SAKHRI, Exploitation des propriétés absorbantes de la vermiculite dans le domaine de traitement des eaux, Master Académique, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF, M'SILA, 2018/2019.
26. A. HAMDOUN, A. SALHI, Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbant. MASTER ACADEMIQUE, Université KASDI-MERBAH, Ouargla, 2019/2020.
27. I. KRAZINI, Elimination d'un colorant anionique par adsorption, MASTER II, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS, MOSTAGANEM, 2014.
28. F.A. TEDDAR, Élimination du diclofénac par charbon activé acide préparé à partir des coques de chêne, MÉMOIRE DE MASTER, Université Mohamed Khider, Biskra, 2020/2021.
29. https://www.researchgate.net/figure/Mecanisme-du-transfert-dun-adsorbat-vers-le-site-dadsorption-au-sein-dun-grain_fig5_330825106 (consulté le 28/04/2025)
30. Y. CHERGUI, séquestration de polluants organiques et minéraux par des bio-adsorbants modifiés : effet du traitement chimique, thèse doctorat, université Abdelhamid ibn badis, Mostaganem, 2020.
31. L.LOUNICI, O. LAREDJ, Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur des coquilles de noix et de cacahuètes activées par voie chimique, Mémoire de projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2017.
32. B. MEROUFEL, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes, thèse docteur, Université de Lorraine, 2015.

33. B.Boulaha, L.Fernane, étude de l'élimination des polluants métalliques par adsorption, Mémoire de fin d'études Master, Université de Guelma, 2023.
34. A.K. MELLAH, Adsorption de produits pharmaceutiques sur le charbon actif en poudre en vue de leur élimination, MEMOIRE DE MAGISTER, Ecole Nationale Polytechnique, 2012.
35. T. CHOUCANE, synthèse caractérisation et application de matériaux catalytiques, Thèse doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR, ANNABA, 2009.
36. H. AMMAR, M. Ali, Étude et dimensionnement d'un réfrigérateur solaire à adsorption dans la région saharienne d'Algérie, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah, Ouargla, 2019/2020.
37. R. CHAUVEAU, Modélisation multi paramètre du phénomène d'adsorption détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz, thèse doctorat, Université de Lorraine, 2014.
38. https://www.researchgate.net/figure/Structure-cristalline-a-graphite-b-charbon-actif-De-La-1988-IV4-Texture-du_fig2_361004370 (consulté le 29/04/2025)
39. <https://www.carbonactivo.com/fr/charbon-actif-en-poudre/> (consulté le 29/04/2025)
40. <https://www.huameicarbon.com/fr/produits/charbon-actif-en-grains/> (consulté le 29/04/2025).
41. M. DOUADI, MEDAKENE A.R, Etude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif, MASTER ACADEMIQUE, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2016/2017.
42. <https://www.hellopro.fr/charbon-actif-extrude-4-mm-2003828-6475153-produit.html> (consulté le 01/05/2025).
43. D. Nour Elhouda, Z. Ouissam, B. Oumkelthoum, Etude cinétique et thermodynamique de l'élimination d'un composé organique par une bentonite modifiée, Mémoire de Master académique, Université Ibn Khaldoun Tiaret, 2021
44. A. KHAIZAR, l'étude de l'adsorption du paracétamol sur un biochar synthétisé à partir un déchet agricole (fibre de palmier), mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra, 2022/2023.

45. O. Samir, Ch.Nawel, Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive, mémoire de master, UMMTO, 2015.
46. ا.مصمودي, «امراض النبات وعلاجاته التقليدية عند الفلاحين في منطقة الزاب الغربي (النخلة نموذجا منطقة طولقة)», مذكرة ماستر, جامعة محمد خيضر, بسكرة, 2022/2023.
47. A. Gharou, M. Nail, « Adsorption De Polluant Organique « Diuron » Sur Charbon Actif Obtenu A Partir Des Déchets Agro-alimentaires « Peau De Banane », Master En Génie De Raffinage, INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES, TISSEMSILT, 2018/2019.
48. Y. BEN DOB, L. KHIDOURI, « Biosynthèse des nanoparticules à base des dattes (Phoenix dactylifera L) », MASTER ACADEMIQUE, UNIVERSITÉ KASDI MERBAH, OUARGLA, 2021/2022.
49. Farouk Abdullah Rasheed, Mika Sillanpää, Masoud Moradi, Cobalt adsorption by Ca(OH)₂ Modified quartz rock particles adsorbent: Equilibrium isotherm, kinetics, and thermodynamic studies, Desalination and Water Treatment, Volume 319, 2024, 100477, ISSN 1944-3986, <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100477>.