

ملحق القرار رقم: 933 المؤرخ في: 20 جويلية 2016

الذي يحدد القواعد المتعلقة بالوقاية 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: الشيخ ز. بوجية.....الصفة: طالب، أستاذ باحث، باحث دائم: طالبة.....

الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم 2.1.1.335.2.78 والصادرة بتاريخ 2025-02-11.

المسجل بكلية علوم و تكنولوجيا قسم هندسة طائرات للبيئة.....

و المكلف بإنجاز أعمال بحث (مذكرة التخرج ، مذكرة ماستر ، مذكرة ماجستير ، أطروحة

دكتوراه)، عنوانها: Etude d'adsorption de Cobalt (Co²⁺) sur du charbon actif Commercial.....

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات

المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في انجاز البحث المذكور أعلاه.

التاريخ: 2025-06-28

إمضاء المعني



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

بمسكرة في: 28-06-2025

جامعة محمد خيضر - بسكرة

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم الكيمياء الصناعية

إذن بإيداع مذكرة الماستر بعد التصحيحات

أنا الممضي أسفله الأستاذ: عنينوب فاطمة

MCA

الرتبة:

أستاذ مشرف على مذكرة ماستر - للطالب (ة): شتي زبيدة

الشعبة علوم و تكنولوجيا

التخصص: هندسة طوائف للبيئة

عنوان: Etude d'adsorption de cobalt (Co^{2+}) sur un charbon actif commercial

أرخص بإيداع المذكرة المذكورة.

رئيس لجنة المناقشة

الأستاذ المشرف



**UNIVERSITÉ
DE BISKRA**

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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Technologies
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie des procédés d'environnement

Présenté et soutenu par :
Chenni Zoubida
Le : 03/06 /2025

Etude d'adsorption de cobalt (Co²⁺) sur un charbon actif commercial.

Jury :

Titre	Dr. Aidi Amel	Grade	Président du jury
Titre	Dr. Ghebghoub Fatima	Grade	Encadrant
Titre	Dr.Ziad Sabrina	Grade	Co-Encadreur
Titre	Dr.Djbabra siham	Grade	Examineur

Année universitaire : 2024- 2025

Remerciement

Avant toute chose, je remercie Dieu, Le Tout-Puissant, pour Sa grâce infinie. C'est grâce à Lui que j'ai eu la force, la patience et la persévérance d'arriver jusqu'ici. Alhamdoulillah pour chaque étape de ce parcours.

Je tiens à exprimer tout mon amour et ma profonde reconnaissance à mes chers parents, les piliers de ma vie. Merci pour votre amour inconditionnel, vos sacrifices silencieux et votre soutien constant. Vous êtes ma plus grande fierté.

Un grand merci à mes deux enseignantes exceptionnelles, **(Dr Ghebghoub Fatima, Dr Ziad Sabrina, Dr Aidi Amel et Dr Djababra Siham)**, pour leur encadrement, leur bienveillance et leurs précieux conseils. Votre confiance m'a beaucoup portée.

À mon cher mari, merci d'avoir été là, chaque jour, avec ta patience, ton amour et ton soutien. Ton encouragement a fait toute la différence dans ce chemin. Je remercie aussi mes frères, mon petit frère qui illumine mes journées, ma grand-mère si chère à mon cœur, ainsi que mes tantes, mes cousines, mes proches... Merci pour votre amour, vos prières et vos mots réconfortants.

Et bien sûr, à mes amies de cœur, merci pour votre présence, votre écoute, vos sourires, et tous les souvenirs partagés. Vous avez rendu cette aventure encore plus belle.

Dédicace

Louange et gratitude à Dieu, par Sa grâce s'accomplissent les bonnes œuvres, et grâce à Lui se réalisent les objectifs. Que la paix et la bénédiction soient sur le meilleur des créatures, notre Prophète Mohammed, ainsi que sur sa famille et ses compagnons.

À ceux qui ont planté en moi les graines de l'espoir et les ont arrosées de patience et de prières, à ceux qui m'ont soutenue à chaque pas...

À celle sous les pieds de qui se trouve le paradis, à celle à qui je me prosternerai si la prostration était permise à autre que Dieu... à la source de tendresse, **ma chère mère**, je dédie cette réussite.

À celui qui a peiné pour moi, mon pilier, ma force constante, la source de ma sécurité et de mon inspiration, **mon père bien-aimé**, je t'offre cette réussite, en reconnaissance de tout ton amour.

J'adresse cette dédicace à **mon époux adoré**, compagnon de route, mon autre moitié, mon ami, mon âme, mon premier soutien et mon motivateur fidèle.

À celles qui ont guidé mes pas et enrichi ma pensée, **mes deux enseignantes et modèles : (Dr Ghebghoub Fatima et Dr Ziad Sabrina)**, cette mémoire est un gage de fidélité et de reconnaissance pour votre noble accompagnement et la confiance que vous m'avez donnée.

À la lumière de mes journées, la joie de ma vie, **mon petit frère Adam**, ton sourire me donne la force et l'espoir.

À mes sœurs chéries (**Aya, Douaa, Maram**), vous êtes ma force, mon refuge, et mes plus grandes complices. Vos prières m'ont éclairée et votre amour m'a portée.

Je dédie également ce travail à l'âme de ma grand-mère (**Oujhiheh Dhrifah**).

À celle qui, bien que loin de mes yeux, reste si proche de mon cœur. Tes prières m'accompagnent, et ma joie n'est complète qu'avec toi.

À ma famille, mes tantes maternelles et paternelles et leurs filles, je vous remercie du fond du cœur.

À ma sœur de cœur, mon amie et confidente, le baume de mes peines, Khadidja khaldi, ton humour et ta présence sont un cadeau inestimable.

À mes amies de parcours (Khadidja **khaldi, hasna, rana, israe**), qui ont allégé ma route par un mot, une prière, ou un sourire. Dans ces pages, résonne l'écho de vos rires et de votre fierté.

À tout ceux que j'aime, proches ou lointains, à ma famille et mes êtres chers....

Enfin, merci à ceux qui m'ont appris, soutenue, guidée et inspirée tout au long de mes années d'études. Je souhaite que cette étape ne soit que le début d'un chemin rempli de réussite.

Résumé

Ce travail de fin d'études porte sur l'étude de l'adsorption du cobalt (Co^{2+}) en solution aqueuse sur un charbon actif commercial. L'objectif principal est d'évaluer l'efficacité de ce matériau dans l'élimination des ions cobalt, un polluant métallique préoccupant, en étudiant les paramètres opératoires influents tels que le temps de contact, le pH, la concentration initiale et la masse d'adsorbant. L'analyse des données est basée sur des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Cette étude s'inscrit dans une démarche de traitement des eaux polluées et de protection de l'environnement.

Abstract

This final year project focuses on the study of cobalt (Co^{2+}) adsorption from aqueous solution onto a commercial activated carbon. The main objective is to assess the effectiveness of this material in removing cobalt ions, a concerning metallic pollutant, by examining key operational parameters such as contact time, pH, initial concentration, and adsorbent mass. Data analysis is based on kinetic models and adsorption isotherms in order to better understand the underlying mechanisms. This study is part of a broader effort aimed at treating polluted water and protecting the environment.

المخلص

يتناول هذا العمل دراسة امتزاز ايونات الكوبالت من محلول مائي باستخدام فحم منشط تجاري. و يهدف إلى تقييم فعالية هذا الممتز في إزالة هذا الملوث المعدني الخطير، من خلال دراسة تأثير بعض العوامل التشغيلية مثل زمن التلامس، الرقم الهيدروجيني، التركيز الابتدائي، و كتلة الممتز. تم تحليل النتائج باستخدام نماذج حركية و نماذج متعلقة بمتساويات الامتزاز، بهدف فهم آليات التفاعل المعتمدة. تندرج هذه الدراسة ضمن الجهود الرامية لمعالجة المياه الملوثة و حماية البيئة.

Sommaire

Sommaire

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	ii
Introduction général.....	2

CHAPITRE I : LES METAUX LOURDS

I.1. Introduction.....	5
I.2. Définition.....	5
I.3. Classification des métaux lourds.....	6
I.4. Principaux métaux lourds.....	6
I.5. Source d'émission.....	6
I.6. Effet des métaux lourds.....	7
I.6.1. Effet sur la santé.....	7
I.6.2. Effet sur l'environnement.....	8
I.7. Toxicité des métaux lourds.....	8
I.8. Les normes des métaux lourds.....	8
I.9. Aspects théoriques du cobalt.....	9
I.9.1. Généralités.....	9
I.9.2. Utilisations du cobalt.....	9
I.9.3. La toxicité du cobalt.....	10
I.10. procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds.....	10
I.10.1 Méthodes chimiques.....	10
I.10.2. Méthodes physiques.....	10
I.10.3. Méthodes biologiques.....	10
I.11. Conclusion.....	10

CHAPITRE II : PHENOMENE D'ADSORPTION

II.1. Introduction.....	15
II.2. Définition et description générale de l'adsorption.....	15
II.3. Les différents types d'adsorption.....	15
II.3.1. Adsorption physique.....	16
II.3.2. Adsorption chimique.....	16
II.4. Mécanisme d'adsorption.....	16
II.5. Facteurs influençant le processus d'adsorption.....	17
II.6. Isothermes d'adsorption.....	18
II.6.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	18
II.6.2. Modèle d'isotherme d'adsorption.....	19
II.6.2.1. Modèle de Langmuir.....	20
II.6.2.2. Modèle de Freundlich.....	21
II.6.2.3. Modèle de Temkin.....	21
II.6.2.4. Isothermes de Dubinin-Radushkevich.....	22
II.6.2.5. Théorie de BET.....	23
II.7. Cinétique d'adsorption.....	23
II.7.1. Pseudo premier ordre.....	23
II.7.2. Pseudo-Second ordre.....	23
II.7.3. Intra-particule diffusion.....	24
II.7.4. Elovich.....	24
II.8. Etude thermodynamique.....	25
II.9. Types d'adsorbants.....	26
II.9.1. Charbon actifs.....	26
II.9.2. Adsorbants minéraux.....	26
II.9.3. L'argile.....	27
II.9.4. La zéolithe.....	27
II.9.5. L'alumine activée.....	27
II.9.6. Le gel silice.....	27
II.10. Application de l'adsorption en phase liquide.....	27
II.11. Conclusion.....	28

CHAPITRE III : MATERIELS, METHODES ET RÉSULTATS, DISCUSSION

III.1. Introduction.....	34
III.2. Matériels utilisés.....	34
III.3. Matériaux utilisés comme adsorbants.....	34
III.3.1. Charbon actif commercial.....	34
III.4. Caractéristiques physico-chimiques des solutions traitées.....	35
III.5. Solutions synthétiques d'eau distillée.....	35
III.6. Méthode de dosage du Cobalt.....	35
III.7. Adsorbants testés et leurs caractérisations.....	36
III.7.1. Charbon actif en poudre (CAP).....	36
III.7.2. Caractérisation de la morphologie des adsorbants (MEB).....	36
III.7.3. Caractérisation structurale (DRX).....	38
III.7.4. Caractérisation de la surface du adsorbants (FTIR).....	39
III.8. Résultats et discussion.....	41
III.8.1. Cinétique d'adsorption.....	41
III.8.1.1. Evolution de l'efficacité d'élimination du cobalt en fonction du temps d'agitation.....	41
III.8.1.2. Modélisation des cinétique d'adsorption.....	43
III.8.2. Effet du pH.....	44
III.8.3. Effet de concentration.....	46
III.9. Conclusion.....	47
Conclusion générale.....	50

Liste des figures

Figure I.1 : Classification périodique des éléments.....	5
Figure I.2 : Aspect du cobalt.....	9
Figure II.1 : Phénomène d'adsorption.....	15
Figure II.2 : Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	17
Figure II.3 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	19
Figure III.1 : Charbon actif.....	35
Figure III.3 : Spectrophotomètre HACHDR6000UV-VIS.....	36
Figure III.4 : Appareils utilisés (VGA3 TESKAN) pour la détermination de l'image MEB et de l'EDX des adsorbants (Laboratoire de recherche LPCMA-Univ-Biskra).....	37
Figure III.5 : Image MEB du charbon actif commercial montrant une surface rugueuse et une structure poreuse à différentes échelles de grandeur.....	37
Figure III.6 : Spectre DRX du charbon actif.....	38
Figure III.8 : Spectre FTIR du charbon actif.....	39
Figure III.9 : Spectromètre infrarouge AGILENT Cary 630.....	40
Figure III.11 : Evolution l'efficacité de l'élimination du cobalt par adsorption sur chaque charbon actif en fonction du temps d'agitation.....	41
Figure III.12 : Données expérimentales et ajustement non linéaire des modèles PFO, PSO et ajustement linéaire du modèle diffusion intra-particule pour le cobalt.....	42
Figure III.13 : Evolution des rendements d'élimination du cobalt fonction du pH initial des solutions traitées pour chaque adsorbant.....	45
Figure III.14 : Effet de concertation.....	46

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.....	7
---	---

Tableau I.2. Formes linéaire du modèle de Langmuir.....	20
Tableau III.1. Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption pour le cobalt sur chaque adsorbant.....	44

Liste des abréviations

Co²⁺ : Le cobalt

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

q_{max} : capacité maximale d'adsorption par unité de masse de adsorbant(mg/g)

K_L : constant de Langmuir (mg/L)

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

K_F : constant de Freundlich liée à la capacité d'adsorption

1/n : Indicateur de l'intensité ou de la favorabilité

K_d : Coefficient de distribution (L/g)

C_o : Concentration initiale de l'adsorbat

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

K_T : Constate d'équilibre d'adsorption de Temkin (L/mg)

B_T : Variation de l'énergie d'adsorption (J/mol)

K : Constante liées à l'énergie moyenne d'adsorption (mol²/J²)

R : Constante des gaz (8.314 J/mol.k)

ε : Potentiel de polanyi

E : Energie moyenne d'adsorption (kj/mol)

PFO : Pseudo premier ordre

PSO : Pseudo second ordre

K₁ : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (1/min)

Q_t : Capacité d'adsorption à un moment donnée (mg/g)

K₂ : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo second ordre (g/mg.min)

Q_t : La quantité adsorbée au temps t (mg/l)

K_{id} : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min^{1/2})

t : Temps de contact (min)

c : Constante liée à l'effet de la couche limite

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

β : Constant liée à la surface externe de l'adsorbant ainsi qu'à l'énergie d'activation de la chimisorption, exprimée en (g/mg).

ΔS:L'entropie (joule/mole.K).

ΔG: L'enthalpie libre (joule/mole).

ΔH: L'enthalpie (joule/mole).

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

DRX : Diffraction des rayons X.

Introduction générale

Introduction Générale

La contamination des eaux par les métaux lourds représente l'un des défis environnementaux et sanitaires les plus préoccupants du XXI^e siècle. Les activités industrielles intensives libèrent dans l'environnement des quantités considérables de ces métaux toxiques, parmi lesquels on retrouve le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le nickel (Ni) et le cobalt (Co), connus pour leur toxicité élevée et leur capacité à s'accumuler dans les organismes vivants.

Le cobalt, utilisé dans la fabrication des batteries, des alliages et des colorants, peut, lorsqu'il est rejeté dans les milieux aquatiques sans traitement adéquat, provoquer de graves effets sur la santé humaine, notamment des troubles respiratoires, cardiovasculaires et des réactions allergiques.

Parmi les différentes techniques de traitement des eaux contaminées par les métaux lourds, l'adsorption se distingue comme une méthode simple, efficace et peu coûteuse. Elle repose sur la capacité de certains matériaux solides à capter les ions métalliques présents en solution aqueuse.

Le charbon actif commercial (CAP) est l'un des adsorbants les plus utilisés grâce à sa large surface spécifique, sa porosité développée et la présence de groupes fonctionnels favorisant les interactions avec les polluants. Plusieurs études ont démontré son efficacité dans l'élimination des ions Co^{2+} en solution, notamment en ajustant des paramètres tels que le pH, le temps de contact et la concentration du métal.

Dans ce contexte, le présent travail vise à étudier la capacité d'adsorption du charbon actif commercial pour l'élimination des ions cobalt en solution aqueuse. Ce travail comprend également une caractérisation approfondie de l'adsorbant à l'aide de techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse BET de la surface spécifique.

Ce travail est réparti en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre : traite des métaux lourds, avec un accent particulier sur le cobalt, en abordant ses propriétés physiques et chimiques, ses sources dans l'environnement ainsi que ses effets toxiques sur les êtres vivants et les écosystèmes.

Le deuxième chapitre : présente les concepts fondamentaux du phénomène d'adsorption, ses types, les facteurs qui l'influencent, ainsi qu'une étude des caractéristiques du charbon actif en tant que support adsorbant, et son rôle dans l'élimination des polluants métalliques des eaux.

Introduction Générale

Le troisième chapitre : constitue la partie expérimentale de ce travail. Il comprend la description des matériaux et des appareils utilisés, la méthodologie adoptée, la présentation des résultats expérimentaux, suivie de leur analyse et discussion afin d'évaluer l'efficacité du charbon actif dans l'adsorption des ions cobalt.

Chapitre I :

Les métaux lourds

I.1. Introduction

Les métaux lourds, notamment le cadmium, le chrome, le mercure, le plomb et l'arsenic, sont des polluants environnementaux qui se bioaccumulent et induisent divers effets toxiques tels que la neurotoxicité, la néphrotoxicité et la cancérogénicité chez les organismes vivants, principalement en raison des activités anthropiques et de leur biodisponibilité. [1]

Les métaux lourds présents dans l'environnement proviennent de sources naturelles telles que les roches magmatiques, sédimentaires et métamorphiques, ainsi que d'activités anthropiques telles que la production industrielle et l'agriculture, ce qui a un impact significatif sur les eaux souterraines et de surface par diverses voies et processus. [2]

I.2. Définition

Les métaux lourds sont classés comme des éléments métalliques caractérisés par une densité relativement élevée, dépassant généralement 5 g/cm³, et possédant un numéro atomique supérieur à 20. Ces éléments sont identifiés par leurs effets délétères à de faibles concentrations, ce qui en fait des polluants environnementaux importants. Les principaux exemples sont le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd), l'arsenic (As) et le chrome (Cr) [3, 4, 5]. Cette classification englobe une gamme de métaux et de métalloïdes qui ont tendance à se bioaccumuler dans les organismes vivants, avec des conséquences néfastes pour la santé. [4,5].

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

Figure I.1. Classification périodique des éléments [6].

I.3. Classification des métaux lourds

La catégorisation des métaux lourds est essentielle pour comprendre leurs ramifications écologiques et pour formuler des stratégies de surveillance et d'assainissement efficaces. Les métaux lourds sont généralement caractérisés par leur densité, leur numéro atomique et leur

niveau de toxicité. Ils sont divisés en trois catégories principales : les métaux dangereux, les métaux nobles et les radionucléides. Les métaux dangereux, notamment le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le mercure (Hg) et l'arsenic (As), suscitent de vives préoccupations en raison de leur toxicité élevée et de leur présence généralisée dans l'environnement [19,20]. La procédure de classification fait fréquemment appel à des méthodologies sophistiquées, comprenant l'apprentissage automatique et des techniques électroanalytiques, pour identifier et classer efficacement ces métaux dans divers contextes environnementaux.

I.4. Principaux métaux lourds

Les métaux lourds sont classés en types essentiels et non essentiels en fonction de leur rôle biologique et de leur niveau de toxicité.

- **Métaux essentiels :** comprennent le cuivre (Cu), le fer (Fe), le nickel (Ni), le manganèse (Mn), le zinc (Zn), le cobalt (Co) et le molybdène, qui sont essentiels à des concentrations infimes pour les activités métaboliques.
- **Métaux non essentiels :** , tels que l'arsenic, le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le mercure (Hg), le chrome (Cr) et l'aluminium (Al), sont toxiques et dangereux.

I.5. Source d'émission

L'étude identifie trois principales sources d'émission de métaux lourds : les poussières issues de la combustion, de la fabrication et de la fusion du charbon, qui contribuent respectivement à hauteur de 32 %, 40 % et 28 % à la charge totale en métaux lourds. Les activités industrielles sont particulièrement responsables des émissions de chrome (Cr), de nickel (Ni) et de cobalt (Co), tandis que le plomb (Pb) provient essentiellement de la combustion du charbon [8].

Parmi les autres sources significatives figurent les incinérateurs de déchets dangereux, la production de peintures, la fabrication de métaux non ferreux, ainsi que l'industrie des produits laminés, pressés et des batteries de stockage. Bien que la majorité de ces installations soient équipées de dispositifs de contrôle des émissions performants, les rejets de métaux lourds demeurent généralement en dessous des limites réglementaires. Une exception notable concerne cependant les émissions de mercure, particulièrement élevées dans les procédés utilisant des arcs électriques dans le secteur de la fabrication de l'acier [9].

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

Tableau I.1 : sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [10].

I.6. Effet des métaux lourds

I.6.1. Effet sur la santé

- **Toxicité et maladie :** Les métaux lourds sont des substances toxiques systémiques qui peuvent provoquer des lésions organiques, des troubles neurologiques et des cancers, même à de faibles niveaux d'exposition [11,12].
- **Risques de bioaccumulation:** La consommation d'aliments contaminés, en particulier de poisson et de cultures, entraîne des problèmes de santé chroniques chez l'homme [13,14].
- **Populations vulnérables :** Les enfants et les femmes enceintes sont particulièrement sensibles aux effets nocifs des métaux lourds [12].

I.6.2. Effet sur l'environnement :

- **Contamination du sol et de l'eau :** Les métaux lourds contaminent le sol et l'eau, ce qui entraîne une baisse de la productivité agricole et une dégradation de la qualité de l'eau [13, 15].

- **Perturbation de l'écosystème :** Ils nuisent à la flore et à la faune, provoquant des troubles métaboliques chez les plantes et une toxicité pour la vie aquatique [11, 14].
- **Détérioration de la qualité de l'air :** Les émissions provenant des activités industrielles contribuent à la pollution atmosphérique par les métaux lourds, affectant la qualité de l'air et la santé humaine [15].

Bien que les métaux lourds soient présents à l'état naturel, leurs niveaux élevés dus aux activités humaines nécessitent des mesures urgentes de surveillance et de remédiation afin d'atténuer leurs effets néfastes sur la santé et l'environnement.

I.7. Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds résulte de l'exposition à des métaux tels que le plomb, le cadmium et le mercure, perturbent les fonctions cellulaires et provoquent des dysfonctionnements cognitifs, des troubles organiques et des maladies telles que la maladie d'Alzheimer et la maladie de Parkinson. Il est essentiel de réduire l'exposition pour prévenir des problèmes de santé importants. [16]

La toxicité des métaux lourds présente des risques importants pour la santé, car ces métaux interfèrent avec les processus métaboliques et peuvent s'accumuler dans l'organisme. Ils provoquent divers troubles et un stress oxydatif dû à la formation de radicaux libres, nécessitant des mesures de santé publique pour la prévention et le traitement. [17]

I.8. Les normes des métaux lourds

Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. L'établissement des normes des métaux lourds présente un intérêt particulier.

Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains.

concernant la qualité de l'eau, il existe deux types de normes : les normes de qualité de l'eau qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son application principale, et les normes d'eaux usées qui fixent les limites du niveau de pollution tolérable. [18]

I.9. Aspects théoriques du cobalt

I.9.1. Généralités

Le cobalt est un élément relativement rare de la croûte terrestre, essentiel pour les mammifères comme la cobalamine (vitamine B12). Son apport alimentaire, sa biodisponibilité et ses risques d'exposition varient, en particulier sur le lieu de travail, affectant de multiples systèmes organiques et présentant des risques pour la santé. [21]

Le cobalt joue un rôle important dans diverses réactions et composés chimiques, notamment les réactions hétérocycliques, les catalyseurs à base de cobalt et la cobalamine. Ses applications couvrent de nombreux domaines et les recherches en cours continuent d'explorer de nouveaux composés du cobalt et leurs propriétés, notamment leur toxicité et leurs activités antimicrobiennes. [22]



Figure I.2. Aspect du cobalt [32]

I.9.2. Utilisations du cobalt

Le cobalt est utilisé dans diverses applications, notamment le transport aérien, le stockage d'énergie, les carbures cémentés et les batteries. Sa demande est principalement motivée par l'utilisation de batteries, bien que la plupart des batteries soient fabriquées en dehors des États-Unis, ce qui souligne l'importance d'un recyclage amélioré et de substituts. [23]

I.9.3. La toxicité du cobalt

Le cobalt présente une toxicité affectant la thyroïde, le cœur et le système hématopoïétique, avec des effets neurotoxiques tels que l'atrophie optique, la surdité et la polyneuropathie, en particulier en cas d'exposition chronique ou de libération de prothèses métalliques, mettant en évidence la sensibilité individuelle et les mécanismes potentiels de neurotoxicité. [24]

La toxicité du cobalt provient de particules d'oxyde de cobalt peu solubles (Co_3O_4) qui, lors de l'endocytose par les cellules pulmonaires, se solubilisent partiellement dans les lysosomes, libérant des ions cobalt. Ce cobalt solubilisé, bien qu'il ne s'agisse que d'une faible fraction, est responsable d'effets génotoxiques importants. [25]

I.10. Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds

I.10.1. Méthodes chimiques

- **Précipitation chimiques** : implique l'ajout de produits chimiques pour former des composés insolubles qui se déposent hors de la solution, éliminant ainsi efficacement les métaux tels que le plomb et le cadmium [26]

- **Coagulation-floculation** : Ce processus agrège les particules en suspension, y compris les métaux lourds, en flocons plus gros qui peuvent être facilement éliminés [27]

- **Echange d'ions** : utilise des matériaux en résine pour échanger des ions de métaux lourds avec des ions moins nocifs, réduisant ainsi efficacement les concentrations de métaux dans les eaux usées [28]

I.10.2. Méthodes physiques :

- **Adsorption** : implique l'adhésion d'ions de métaux lourds sur des surfaces solides, souvent à l'aide de charbon actif ou d'autres adsorbants [29]

- **Filtration membranaire** : utilise des membranes semi-perméables pour séparer les métaux lourds de l'eau, assurant ainsi un haut niveau de purification [27]

- **Sédimentation** : repose sur la gravité pour éliminer les particules plus lourdes, y compris les contaminants métalliques, présentes dans les eaux usées [29]

I.10.3. Méthodes biologiques :

- **Bioremédiation** : utilise des microorganismes pour dégrader ou transformer les métaux lourds en des formes moins toxiques, offrant ainsi une solution durable et rentable [30]

Bien que ces méthodes soient efficaces, il reste des défis à relever pour optimiser leur efficacité et leur rentabilité. Les technologies émergentes, telles que la nanotechnologie et les procédés d'oxydation avancés, sont explorées pour améliorer les capacités d'élimination des métaux lourds [29]. Cependant, la complexité de la composition des eaux usées nécessite souvent une combinaison de méthodes pour obtenir des résultats optimaux.

I.11. Conclusion

Les métaux lourds, bien qu'ils soient d'origine naturelle, présentent des risques sanitaires importants en raison de leur toxicité et de leur bioaccumulation dans la chaîne alimentaire. L'exposition à long terme par le biais de sources alimentaires peut entraîner de graves problèmes de santé, nécessitant une meilleure surveillance et une meilleure évaluation des risques dans les zones contaminées. [31]

Références bibliographiques:

- [1] Introduction to Heavy Metals and Their Toxicity (pp. 1–38). (2023). IGI Global. <https://doi.org/10.4018/978-1-6684-7116-6.ch001>
- [2] Bradl, H. B. (2005). *Chapter 1 Sources and origins of heavy metals* (Vol. 6, pp. 1–27). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(05\)80020-1](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(05)80020-1)
- [3] Overview of Metal Pollution (pp. 1–11). (2022). River Publishers eBooks. <https://doi.org/10.1201/9781003337386-1>
- [4] Tandel, D. J., Panchal, H., & Desai, S. (2024). Types of Heavy Metals Found in the Environment and Their Toxicological Properties. 58–70. <https://doi.org/10.1201/9781032685793-5>
- [5] Badr, F. M., & El-Habit, O. H. (2018). *Heavy Metal Toxicity Affecting Fertility and Reproduction of Males* (pp. 293–304). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801299-4.00018-9>
- [6] Sedira N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Thèse de Magister en chimie physique et analytique, université de Mohamed Chérif Massaaadia Souk-Ahras.
- [7] Ashraf, S., Ahmad, S. R., Ashraf, S., Murtaza, A., Ramzan, S., Munir, B. S., & Majid, Z. (2023). *Definition and Chemical Prologue of Heavy Metals: Past, Present and Future Scenarios* (pp. 25–48). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2023-1456.ch002>
- [8] Liu, K., Wang, F., Li, J., Tiwari, S., & Chen, B. (2019). Assessment of trends and emission sources of heavy metals from the soil sediments near the Bohai Bay. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(28), 29095–29109. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-06130-W>
- [9] Park, J., Lee, S.-B., Cha, J.-S., Kwon, O.-S., & Lee, S.-H. (2008). Characteristics of Heavy Metal Emissions from Stationary Sources. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 24(5), 574–583. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2008.24.5.574>
- [10] <https://images.app.goo.gl/sBJoA7FcF3Vmrbe66>
- [11] Chahal, M. K., MITTAN, S., Dhaliwal, A. K., Sran, A. S., Mittal, D., Kumari, A., Sidhu, O. S., & Pahil, V. S. (2023). Heavy metals in various components of the environment – a review. *Pollution Research*, 42(02), 209–212. <https://doi.org/10.53550/pr.2023.v42i02.006>
- [12] Rathore, V. (2021). Heavy metals and their impact on human health. *Journal of Science Innovations and Nature of Earth*, 12–14. <https://doi.org/10.59436/jsiane.135.2583-2093>

[13] Ewubare, P. O., Aliyu, S. O., Michael, I., Ejakhaegbe, J. O., Obomejero, J., Okoro, S. O., & Olukayode, O. J. (2024). An Academic Review on Heavy Metals in the Environment: Effects on Soil, Plants Human Health, and Possible Solutions. <https://doi.org/10.54536/ajee.v3i1.3261>

[14] Bargah, R. K. (2024). Heavy metals: environmental pollution and impact on human health (pp. 461–482). <https://doi.org/10.58532/v3bdcs18ch37>

[15] Lubal, M. J. (2024). Impact of Heavy Metal Pollution on the Environment. Uttar Pradesh Journal of Zoology. <https://doi.org/10.56557/upjz/2024/v45i114074>

[16] Tiwari, B., Fatima, G., Hadi, N. R., & Qassam, H. (2024). Metal Toxicity: Significant Health Assessment. *Kufa Medical Journal*, 20(2), 213–235. <https://doi.org/10.36330/kmj.v20i2.17957>

[17] Ezeajughu, V. I., & Ezeajughu, D. O. (2024). Heavy metals intoxication: The facts. *World Journal Of Advanced Research and Reviews*, 24(3), 2916–2923. <https://doi.org/10.30574/wjarr.2024.24.3.4018>

[18] Boulkrah H. (2008). Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents absorbants Mémoire de Magister Faculté des sciences et sciences de l'ingénierie Pollution chimique et environnement.

[19] Overview of Metal Pollution (pp. 1–11). (2022). River Publishers eBooks. <https://doi.org/10.1201/9781003337386-1>

[20] Maftouh, A., El Fatni, O., Ben Moussa, A., Boukir, F., & Noor us Subha, W. (2024). Heavy Metals in the Ecosystem; Sources and Their Effects (pp. 27–44). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-031-53688-5_2

[21] Lison, D. (2022). *Cobalt* (pp. 221–242). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-822946-0.00008-8>

[22] Yildiz, Y. (2017). *General Aspects of the Cobalt Chemistry*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.71089>

[23] Graedel, T. E., & Miatto, A. (2022). U.S. Cobalt: A Cycle of Diverse and Important Uses. *Resources Conservation and Recycling*, 184, 106441. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106441>

[24] Catalani, S., Rizzetti, M. C., Padovani, A., & Apostoli, P. (2012). Neurotoxicity of cobalt. *Human & Experimental Toxicology*, 31(5), 421–437. <https://doi.org/10.1177/0960327111414280>

[25] Malard, V., Bresson, C., Uboldi, C., Delangle, P., Van der Meeren, A., Lemaire, D., Darolles, C., Orsière, T., Ortega, R., & Berthomieu, C. (2019). *Toxicity mechanisms of*

cobalt oxide particles (Co₃O₄P) on human lung cells: impact of solubilization. 14, 05010.
<https://doi.org/10.1051/BIOCONF/20191405010>

[26] Lupa, L., & Cochechi, L. (2023). *Heavy Metals Removal from Water and Wastewater*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.110228>

[27] Bulgariu, L. (2024). *Physico-chemical methods for the removal of heavy metals and their use in remediation technologies* (pp. 217–232). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-13659-7.00017-5>

[28] Zareh, M., Metwally, N., & Abdel-Tawwab, M. (2024). Review of Methods of Removal of Heavy Metals from Wastewater. *Egyptian Journal of Advanced Applied Sciences*. <https://doi.org/10.21608/bfszu.2023.226989.1291>

[29] Pathak, S. K., Kumar, A., & Khan, S. U. (2024). *An Overview of Physical and Chemical Methods of Heavy Metal Removal from Wastewater*. 203–216. <https://doi.org/10.1201/9781032685793-13>

[30] *Removal of Heavy Metals using Microbial Bioremediation* (pp. 42–64). (2023). BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS eBooks. <https://doi.org/10.2174/9789815123494123010004>

[31] El-Kady, A. A., & Abdel-Wahhab, M. A. (2018). Occurrence of trace metals in foodstuffs and their health impact. *Trends in Food Science and Technology*, 75, 36–45. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2018.03.001>

[32] <https://images.app.goo.gl/JLx6BAaCuY3VGsua6>

Chapitre II :

Phénomène d'adsorption

II.1. Introduction

L'adsorption est un procédé permettant d'éliminer les composants indésirables des fluides, impliquant la fixation de ces composants à la surface d'un sorbant solide. Il est rapide, basé sur l'équilibre et possède une longue histoire dans la gestion des déchets, qui remonte à 1881. [1]

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

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'une phase fluide, gazeuse ou liquide, adhèrent à la surface d'une phase solide ou liquide, appelée adsorbant. Ce procédé est largement utilisé pour la séparation et la purification en raison de son efficacité, de sa simplicité et de sa rentabilité. L'adsorption peut être soit physique, impliquant les forces de van der Waals, soit chimique, impliquant des liaisons chimiques plus fortes. Il s'agit d'un processus rapide basé sur l'équilibre qui peut être modélisé à l'aide d'isothermes, tels que les modèles de Langmuir et Freundlich, pour décrire la relation entre la concentration d'adsorbat sur l'adsorbant et en phase fluide. [2, 3,4]

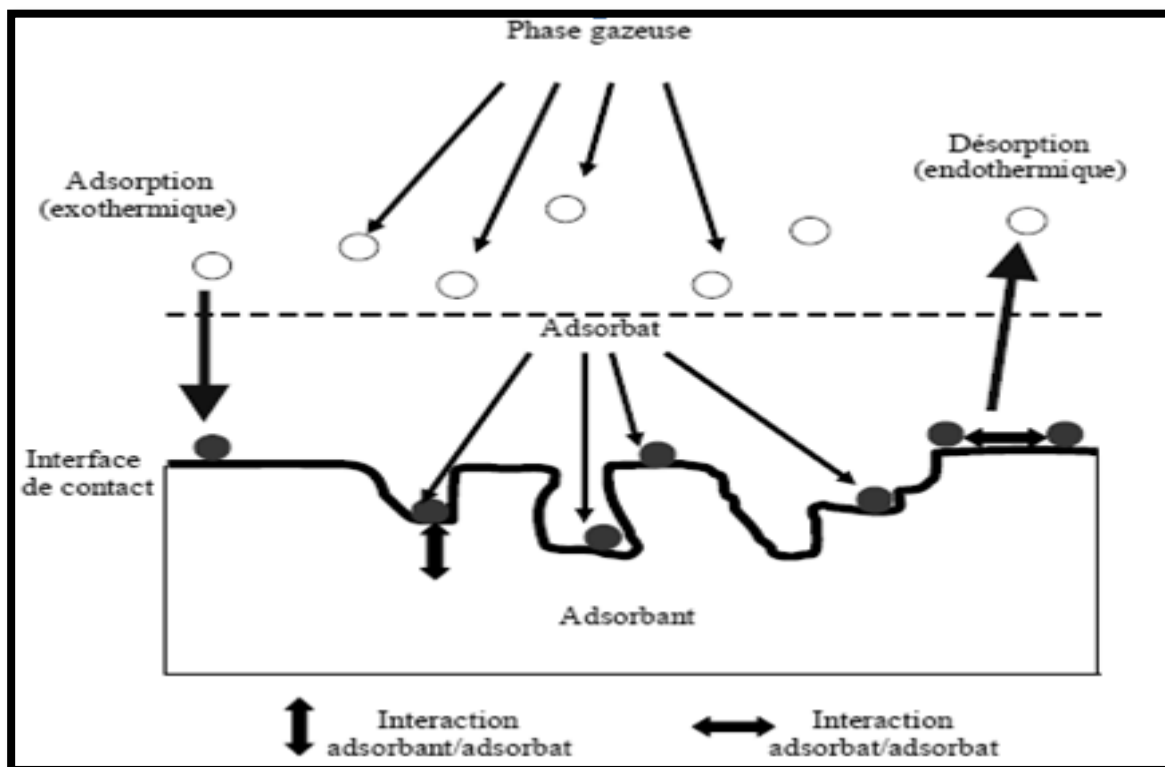


Figure II.1: phénomène d'adsorption [5]

II.3. Les différents types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

II.3.1. Adsorption physique :

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température).

[6]

II.3.2. Adsorption chimique :

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

Alors que l'adsorption physique est généralement privilégiée pour sa réversibilité et ses faibles besoins énergétiques, la chimisorption est cruciale pour les applications nécessitant des interactions fortes, telles que la catalyse. Cependant, le choix entre ces types dépend souvent de l'application spécifique et des résultats souhaités dans les procédés d'adsorption.

II.4. Mécanisme d'adsorption**a. Transfert depuis la phase fluide vers la surface de l'adsorbant :**

Les molécules migrent depuis la phase gazeuse ou liquide jusqu'à la surface du solide.

[8]

b. Diffusion à travers le film limite :

Avant d'atteindre la surface, les molécules doivent traverser une fine couche stagnante de fluide. [9]

c. Adsorption à la surface ou à l'intérieur des pores :

Les molécules se fixent à la surface extérieure ou pénètrent dans les pores pour y être adsorbées. [10]

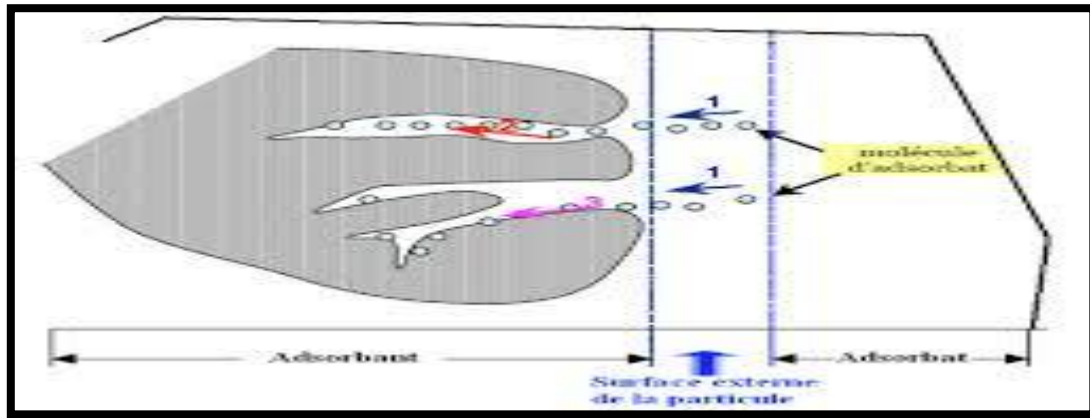


Figure II.2. Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [11]

II.5. Facteurs influençant le processus d'adsorption

- **Nature de l'adsorbant :**

La surface spécifique, la porosité et les groupes fonctionnels influencent fortement la capacité d'adsorption. Un matériau très poreux avec une large surface (comme le charbon actif) est plus efficace. [12]

- **Nature de l'adsorbat :**

Les caractéristiques de la molécule adsorbée comme la taille, la polarité et la solubilité jouent un rôle important. Les molécules polaires et de petite taille sont plus facilement adsorbées. [13]

- **Température :**

L'adsorption physique diminue avec la hausse de la température (processus exothermique), tandis que l'adsorption chimique peut augmenter jusqu'à un certain seuil. [12]

- **Pression ou concentration :**

En phase gazeuse, l'adsorption augmente avec la pression. En solution liquide, elle augmente avec la concentration de l'adsorbat jusqu'à atteindre l'équilibre. [14]

- **pH du milieu :**

Le pH affecte la charge de surface de l'adsorbant et la forme ionique de l'adsorbat, influençant ainsi leur interaction. [13]

- **Temps de contact :**

Plus le temps de contact est long, plus l'adsorption est importante, jusqu'à atteindre un état d'équilibre. [15]

- **Présence de substances concurrentes :**

La présence d'autres molécules ou ions en compétition peut bloquer les sites actifs et réduire l'efficacité de l'adsorption de la cible principale. [15]

II.6. Isothermes d'adsorption

II.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont classées en quatre classes principales : S (S-shaped), L (Langmuir), H (high affinity) et C (constant partition). Les classes S et L sont déterminées par les énergies d'activation de désorption des solutés et du solvant. Les isothermes S montrent une adsorption coopérative, tandis que les isothermes C résultent de la pénétration des micropores du substrat, ouvrant de nouveaux sites d'adsorption. Chaque classe a également des sous-groupes basés sur des variations spécifiques. [16]

a) Classe L

- **Description :** Les isothermes de classe L se caractérisent par une forme concave, indiquant une affinité élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- **Mécanisme :** Ces isothermes suggèrent que l'énergie d'activation pour la désorption du soluté est inférieure à celle du solvant, ce qui entraîne une forte adsorption du soluté. [17, 18]

b) Classe S

- **Description :** Les isothermes en forme de S indiquent une adsorption coopérative, où l'adsorption d'une molécule facilite l'adsorption de molécules supplémentaires.
- **Mécanisme :** Cette classe est associée à une énergie d'activation dépendante de la concentration, qui peut être influencée par des impuretés ou des effets d'adsorption compétitifs. [17, 18]

c) Classe H

- **Description :** Les isothermes de type H sont souvent associées à une adsorption de haute affinité, où les molécules d'adsorbat forment des agrégats.
- **Mécanisme :** L'adsorption coopérative peut conduire à des courbes de type H, en particulier lorsque de grandes unités de molécules passent du solvant au substrat, comme le montre l'adsorption par agrégat. [18]

d) Classe C

- **Description :** Les isothermes linéaires C sont caractérisées par une pente constante, indiquant un processus d'adsorption uniforme.

- **Mécanisme :** Ils se produisent lorsque les solutés pénètrent dans les micropores du substrat, ouvrant de nouveaux sites d'adsorption. Cela peut entraîner une forte inflexion vers un plateau de la courbe isotherme. [17, 18]

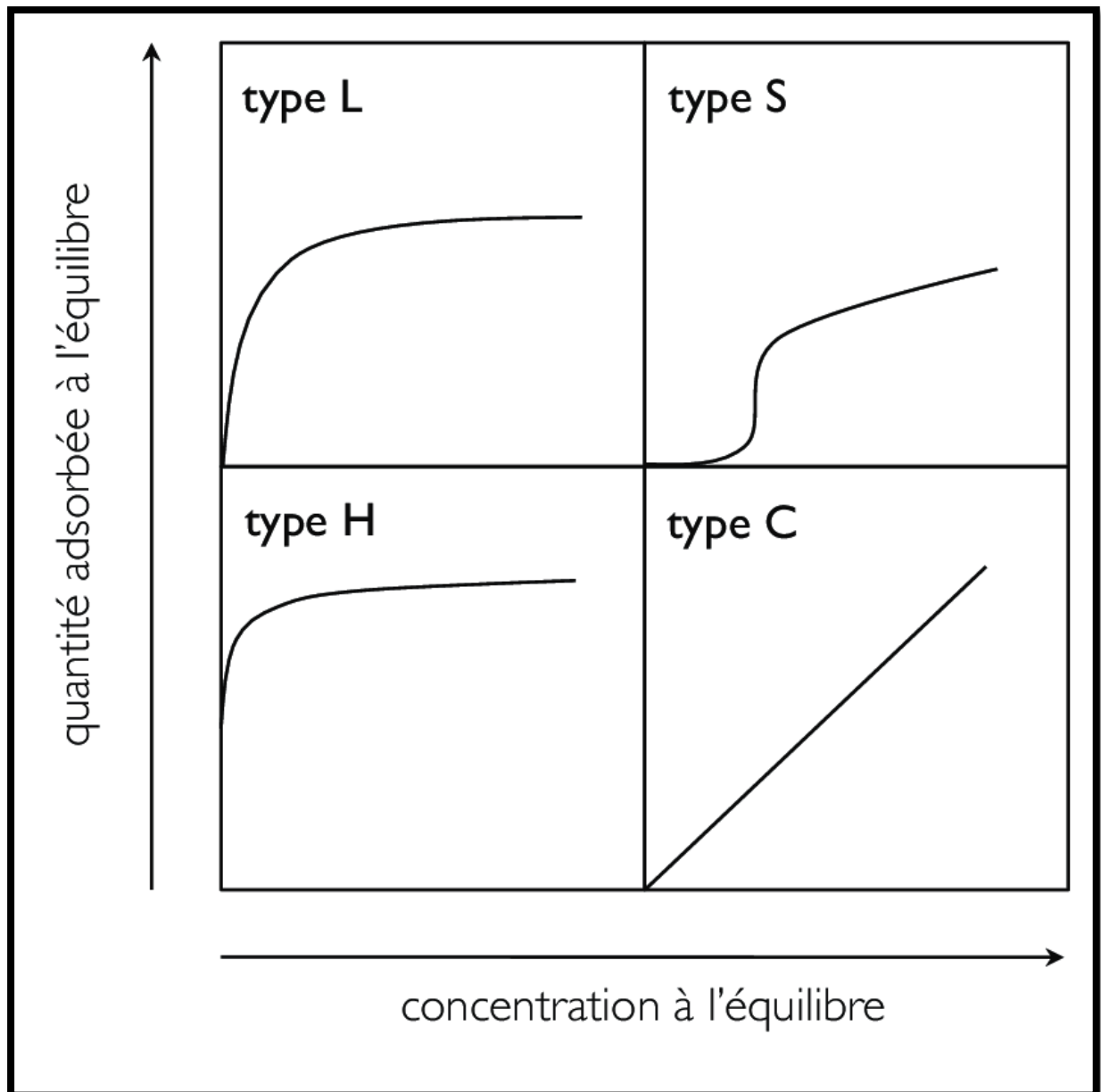


Figure II.3. Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption. [19]

II.6.2. Modèle d'isotherme d'adsorption

II.6.2.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir décrit l'adsorption d'une seule couche de particules sur une surface disposant d'un nombre limité de sites actifs, tous équivalents. Il permet d'expliquer la distribution des ions métalliques entre la phase liquide et la phase solide à l'état d'équilibre. Ce modèle repose sur l'idée que tous les sites d'adsorption possèdent la même énergie et

qu'aucune diffusion latérale des molécules adsorbées n'a lieu sur la surface. Sur la base de ces principes, Langmuir a proposé l'équation suivante : [20, 21]

$$Q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{II.1})$$

C_e représente la concentration de l'adsorbat à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), tandis q_e désigne la quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). La capacité maximale d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant, notée q_m correspond à la quantité nécessaire pour former une monocouche complète à la surface ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). La constante de Langmuir K_L ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) est associée à l'affinité d'adsorption ; elle est influencée par des caractéristiques telles que la surface spécifique et la porosité de l'adsorbant. En général, une surface plus développée et un volume de pores plus important conduisent à une capacité d'adsorption plus élevée. L'équation de Langmuir peut être exprimée sous cinq formes linéaires distinctes [20], présentées dans le tableau (I.2).

	Equation non Linéaire	Equation Linéaire	Tracé
Langmuir I	$Q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$1/q_e = (1/q_{\max}) + 1/(K_L q_{\max} C_e)$	$1/q_e$ vs $1/C_e$
Langmuir II	$Q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$C_e/q_e = 1/K_L + C_e/q_{\max}$	C_e/q_e vs C_e
Langmuir III	$Q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$Q_e = q_{\max} - (1/K_L) q_e / C_e$	Q_e vs q_e/C_e
Langmuir IV	$Q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$Q_e / C_e = K_L q_{\max} - K_L q_e$	Q_e / C_e vs q_e
Langmuir V	$Q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$1/C_e = (K_L q_{\max}) / (1/q_e - K_L)$	$1/C_e$ vs $1/q_e$

Tableau I.2. Formes linéaires du modèle de Langmuir.

II.6.2.2. Modèle de Freundlich (1909)

Cette équation semi-empirique est largement utilisée, car elle permet une modélisation plus précise, en particulier pour l'adsorption des liquides. Le phénomène d'adsorption est considéré comme ayant lieu sur des surfaces hétérogènes, avec une répartition non uniforme de la chaleur d'adsorption. L'énergie d'adsorption suit une distribution exponentielle en fonction de cette chaleur. La densité des sites d'adsorption diminue selon un facteur $1/n$. Il est également supposé qu'il n'y a ni mobilité des molécules à la surface, ni interaction entre les adsorbats [22]. À l'équilibre :

$$Q_e = K_F C^{1/n} \quad (\text{II-2})$$

La représentation utilisée consiste en un tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e . [23, 24]

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (\text{II-3})$$

L'isotherme de Freundlich peut également être exprimée sous une seconde forme linéaire, présentée comme suit :

$$K_d = \frac{1}{n} \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (\text{II-4}) \quad \text{Avec : } K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

D'après Halsey (1952) [20] :

$$q_e = q_m \left(\frac{C_e}{C_0} \right)^{1/n} \quad (\text{II-5})$$

Avec $K_F = q_m / C_0^{1/n}$, on retrouve bien l'équation de Freundlich $q_e = K_F C^{1/n}$. La forme linéaire de l'équation est :

$$\ln q_e = \ln q_m - \frac{1}{n} \ln C_0 + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II-6})$$

Pour atteindre la capacité maximale théorique d'adsorption, il convient de maintenir une concentration initiale C_0 constante tout en faisant varier la masse de l'adsorbant. Ainsi, $\ln q_m$ correspond à la valeur extrapolée de $\ln q_e$ lorsque $C = C_0$. Le paramètre n est lié à l'intensité de l'adsorption : une adsorption est considérée comme favorable (c'est-à-dire à forte intensité) pour l'ensemble des concentrations étudiées si, ou plus précisément si $1/n < 1$, ou plus précisément si $0,2 < 1/n < 0,8$.

II.6.2.3. Modèle de Temkin (1941)

Temkin considère que la réduction de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique, comme dans les systèmes qui suivent l'équation de Freundlich, mais suit une relation linéaire. Cette linéarité peut être attribuée à :

- La répulsion entre les molécules adsorbées sur une surface homogène
- L'hétérogénéité de la surface

L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation suivante : [46]

$$Q_e = B_T \cdot \ln K_T + B_T \cdot \ln C_e \quad (\text{II.7})$$

Où : q_e (mg/g) et C_e (mg/L) représentent respectivement la capacité d'adsorption à l'équilibre et la concentration de l'adsorbat à l'équilibre. Par ailleurs, K_T (L/mg) et B_T (J/mol) sont les constantes du modèle de Temkin, où K_T correspond à la constante d'adsorption et B_T reflète la variation de l'énergie d'adsorption. Lorsque le modèle de Temkin est applicable, ces constantes peuvent être déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite obtenue en traçant q_e en fonction de $\ln(C_e)$ [25]

II.6.2.4 Isothermes de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'isotherme de Dubinin–Radushkevich repose sur l'hypothèse d'une surface hétérogène et s'exprime par l'équation suivante : [26]

$$Q_e = Q_{\max} \cdot \exp(-k\varepsilon^2) \quad (\text{II.8})$$

ε représente le potentiel de Polanyi, calculé selon la relation $\varepsilon = \ln(1 + 1/C_e)$. K (en mol^2/J^2) est une constante liée à l'énergie d'adsorption. R (J/K.mol) correspond à la constante des gaz parfaits, et T (en Kelvin) désigne la température absolue.

L'isotherme de D-R peut être exprimée par sa forme linéaire :

$$\ln(Q_e) = \ln Q_{\max} - k \cdot \varepsilon^2 \quad (\text{II.9})$$

La constante K est déterminé à partir de la pente de la courbe représentant $\ln Q_e$ en fonction de ε^2 , et l'énergie moyenne d'adsorption E (kJ/mol), peut ensuite être calculée à partir des valeurs de K en utilisant l'équation appropriée. [27, 28]

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K}} \quad (\text{II.10})$$

Bien que les constantes de l'isotherme de Langmuir ne renseignent pas sur la nature physique ou chimique du processus d'adsorption, l'énergie moyenne d'adsorption (E), dérivée

de l'isotherme de Dubinin–Radushkevich, apporte des indications essentielles sur les caractéristiques de ce phénomène : [29]

Si $E < 8$ kJ/mol ; le mécanisme de sorption est principalement dominé par la physisorption.

Si $8 < E < 16$ kJ/mol ; l'échange ionique devient le mécanisme dominant.

Si $E > 16$ kJ/mol ; le mécanisme de sorption est principalement contrôlé par la diffusion intra-particulaire. [30]

II.6.2.5. Théorie de BET

La théorie de Langmuir a été étendue par Brunauer, Emmet et Teller, qui ont élaboré le modèle BET. Ce modèle envisage la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées. En prenant en compte les interactions entre le gaz et le solide, chaque molécule adsorbée sur une couche devient un site d'adsorption pour les molécules de la couche supérieure. [31]

II.7. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption implique la modélisation de l'adsorption en fonction du temps à l'aide de modèles de pseudo-premier ordre (PFO) et de pseudo-second ordre (PSO). Il se concentre sur la quantité d'adsorbat adsorbé par un adsorbant au fil du temps, en soulignant l'importance des concentrations initiales pour une détermination précise de la constante de vitesse. [32]

II.7.1. Pseudo premier ordre

Suppose que le taux d'adsorption est proportionnel à la différence entre la concentration à l'équilibre et la concentration au temps t . Il est souvent utilisé pour les systèmes où les sites d'adsorption ne sont pas complètement occupés. [33]

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.11})$$

K_1 : est la constante de vitesse correspondant à cinétique de pseudo-premier ordre, exprimée en (1/min).

Q_t : c'est la capacité d'adsorption à un moment donné, exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

Q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

La formule linéaire est :

$$(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II.12})$$

II.7.2. Pseudo-second ordre

Suggère que le taux d'adsorption dépend du carré du nombre de sites inoccupés, généralement applicable lorsque les sites d'adsorption sont presque saturés. [33]

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2 (q_e - q_t) \quad (\text{II.13})$$

K_2 : constante de vitesse correspondant au modèle cinétique de pseudo-2^{ème} ordre (g/mg.min).

Q_t : représente la quantité adsorbée au temps t .

Q_e : représente la capacité d'adsorption à l'état d'équilibre.

La formule linéaire donnée par :

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} * t + \frac{1}{q_e} \quad (\text{II.14})$$

II.7.3. Intra-particule diffusion

Le processus d'adsorption à partir d'une solution aqueuse sur des solides se déroule en plusieurs étapes successives :

-Transport dans la solution.

-La diffusion à travers le film liquide qui entoure la particule solide, également appelée diffusion externe ou diffusion à travers la couche limite, constitue une étape clé du processus d'adsorption.

-La diffusion à travers les parois et les pores, également appelée diffusion interne ou intra-particulaire.

-L'adsorption ou la désorption se produisant sur la surface interne des sites actifs.

Selon la deuxième loi de Fick, telle que formulée par Weber et Morris [34], lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire, la quantité adsorbée q_t varie de manière linéaire avec la racine carrée du temps $t^{0,5}$, conformément à l'équation suivante :

$$Q_t = K_{t\ id} * t^{1/2} + C \quad (\text{II.15})$$

Où :

$K_{t\ id}$: représente la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min^{1/2})

La constante C donne une indication sur l'épaisseur de la couche limite.

II.7.4. Elovich

Le modèle d'Elovich sert essentiellement à modéliser l'adsorption chimique sur des surfaces d'adsorbants très hétérogènes. Néanmoins, il ne propose pas de description détaillée du mécanisme d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant [35]. L'équation correspondante s'écrit comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(\beta q_e) \quad (\text{II.16})$$

Où :

Le taux initiale d'adsorption α , exprimé en (mg/g.min).

Constante β , liée à la surface externe de l'adsorbant ainsi qu'à l'énergie d'activation de la chimisorption, exprimée en (g/mg). [36, 37]

II.8. Etude thermodynamique

Cette étude a pour objectif de déterminer les paramètres thermodynamiques, à savoir les variations d'entropie, d'enthalpie et d'énergie libre de Gibbs. Ces paramètres permettent d'évaluer le degré de désordre à l'interface solide-liquide (ΔS), de caractériser le caractère exothermique ou endothermique du processus d'adsorption (ΔH), et de juger de la spontanéité de ce dernier (ΔG). [38]

Les paramètres thermodynamiques qui illustrent l'influence de la température sont calculés à partir des relations intégrant le coefficient de distribution K_d , défini par l'équation suivante :

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (\text{II.17})$$

Avec :

La quantité de colorant adsorbée à l'équilibre par unité de masse de solide, notée q_e (mg/g), est déterminée par l'équation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{II.18})$$

C_e : Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre (mg/L).

V : Volume de la solution (L).

Donc :

$$K_d = (C_0 - C_e) \frac{V}{C_e * m} \quad (\text{II.19})$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{II.20})$$

Avec :

ΔH : Variation de l'enthalpie.

ΔS : Variation de l'entropie.

La variation de l'énergie libre peut aussi être exprimée en fonction du coefficient de distribution K_d comme suit :

$$\Delta G = \Delta G^0 + R^*T^* \ln K_d \quad (\text{II.21})$$

À l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent :

$$\Delta G^0 = -R^*T^* \ln K_d \quad (\text{II.22})$$

Alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R^*T} \quad (\text{II.23})$$

Il s'agit de la loi de Van't Hoff. La droite obtenue en traçant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet, d'une part, de déterminer la valeur de ΔS^0 qui renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et, par conséquent, sur l'importance des interactions entre le soluté et les groupements de surface du solide. D'autre part, le signe de ΔH^0 du processus indique si celui-ci est exothermique ou endothermique. Enfin, la valeur de ΔG^0 nous informe sur la spontanéité du processus d'adsorption.

II.9. Types d'adsorbants

Les types d'adsorbants comprennent les matériaux naturels et synthétiques tels que les déchets agricoles (par exemple, la bagasse, les écorces de fruits), les déchets industriels (par exemple, les cendres volantes), le charbon actif à base de biomasse, les zéolites, les nanomatériaux à base de ferrite et les nanomatériaux à base de carbone, chacun ayant des propriétés uniques pour le traitement des eaux usées. [39]

II.9.1. Charbons actifs

Le charbon actif modifié, est un type d'adsorbant qui utilise un modificateur cationique ou anionique, ou un chélatant. Ce charbon actif est spécifiquement conçu pour éliminer des complexes de métaux lourds ainsi que des contaminants inorganiques anioniques et cationiques. En outre, il peut également traiter des contaminants organiques de manière facultative, ce qui en fait un adsorbant polyvalent pour divers polluants dans les fluides. [40]

II.9.2. Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux comprennent une variété de matériaux tels que les gels de silice, l'alumine activée, les oxydes métalliques, les hydroxydes métalliques, les zéolites, les

minéraux argileux, les argiles à piliers, les hétérostructures argileuses poreuses et les nanomatériaux inorganiques. Ces adsorbants sont importants pour leurs applications dans l'assainissement de l'environnement, en particulier pour l'élimination des polluants de l'eau et de l'air. Leurs diverses formes chimiques et leurs structures de surface géométriques contribuent à leur efficacité dans l'adsorption de divers contaminants, ce qui les rend essentiels dans les processus de sorption environnementaux. [41]

II.9.3 L'argile

Les minéraux argileux constituent des adsorbants efficaces en raison de leurs propriétés physicochimiques uniques et de leur faible coût.

II.9.4. La zéolithe

Les zéolithes sont des tecto (alumino) silicates cristallisés dont la structure est formée par un enchainement régulier de tétraèdres TO_4 , où T représente les éléments aluminium, silicium... Cette organisation, dans laquelle les éléments T sont liés par des atomes d'oxygène, génère des micropores (caractérisés par un diamètre d'ouverture inférieur à 20 Å selon les règles de l'IUPAC [41]). Cette microporosité ordonnée et régulière engendre des canaux et des cages répartis de manière périodique au sein du solide.

II.9.5 : L'alumine activée

L'alumine activée est une forme d'oxyde d'Aluminium:

- très poreuse ($0,5\text{cm}^3/\text{g}$)
- à surface spécifique élevée ($350\text{m}^2/\text{g}$)

Elle est capable d'adsorber préférentiellement les substances polaires contaminant les liquides ou les gaz.

Elle est fournie sous forme de billes de quelques mm de diamètre. [42]

II.9.6. Le gel de silice

Les gels de silice sont obtenus à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en milieu aqueux, soit par acidification d'un silicate de sodium, soit à partir d'un sol de silice. Les groupes fonctionnels $\text{Si}-\text{OH}$ présents favorisent la formation de liaisons hydrogène. On distingue deux types principaux de gels de silice : les gels microporeux, de nature hydrophile, et les gels macroporeux, plus polyvalents. La différence entre eux réside essentiellement dans la taille des pores. Leur surface spécifique varie généralement entre 300 et $800\text{ m}^2/\text{g}$. [43]

II.10. Application de l'adsorption en phase liquide

L'adsorption en phase liquide est largement utilisée dans divers domaines tels que le traitement des eaux, où elle permet d'éliminer les contaminants organiques et les métaux lourds à l'aide de matériaux adsorbants comme le charbon actif ; dans l'industrie

pharmaceutique pour purifier les substances actives ou éliminer les impuretés ; dans l'industrie agroalimentaire pour extraire des composés aromatiques ou décolorer les huiles ; ainsi qu'en chimie analytique pour la préconcentration des analytes avant analyse spectroscopique ou chromatographique.[44]

II.11. Conclusion

Voici une conclusion dans le même style, adaptée au thème de l'adsorption en phase liquide : Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence l'importance de l'adsorption en phase liquide dans plusieurs domaines industriels et environnementaux. Nous avons présenté ses principales applications, notamment dans le traitement des eaux, la pharmacie, l'agroalimentaire et la chimie analytique. Nous avons également cité quelques matériaux adsorbants utilisés dans ce contexte, parmi lesquels le charbon actif reste le plus utilisé en raison de sa grande efficacité et de sa surface spécifique élevée. [45]

Références bibliographiques

- [1] Abraham, M. A. (2019). Adsorption as a waste management strategy. *Environmental Progress*, 38. <https://doi.org/10.1002/EP.13194>
- [2] Abraham, M. A. (2019). Adsorption as a waste management strategy. *Environmental Progress*, 38. <https://doi.org/10.1002/EP.13194>
- [3] Gawande, S. M., Belwalkar, N. S., & Mane, A. A. (2017). Adsorption and its Isotherm – Theory. *International Journal of Engineering Research*, 6(6), 312–316. <https://doi.org/10.5958/2319-6890.2017.00026.5>
- [4] Pourhakkak, P., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Ghaedi, M., & Haghdoust, S. (2021). *Fundamentals of adsorption technology* (Vol. 33, pp. 1–70). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1>
- [5] <https://images.app.goo.gl/XKasberVPBkpw3TS7>
- [6] Bleam, W. F. (2017). *Surface Chemistry and Adsorption* (pp. 385–443). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804178-9.00008-2>
- [7] Pourhakkak, P., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Ghaedi, M., & Haghdoust, S. (2021). *Fundamentals of adsorption technology* (Vol. 33, pp. 1–70). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1>
- [8] Do, D. D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press
- [9] Treybal, R. E. (1980). *Mass-Transfer Operations*, McGraw-Hill
- [10] Gregg, S. J. & Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press
- [11] <https://images.app.goo.gl/e4h7kqTC3x8nbnz38>
- [12] Brainkart. (s.d.). https://www.brainkart.com/article/Factors-Affecting-Adsorption_35881
- [13] W3Schools Blog. (s.d.). <https://www.w3schools.blog/factors-affecting-the-adsorption>
- [14] Study Page. (s.d.). <https://www.studypage.in/chemistry/factors-affecting-adsorption>
- [15] Gas Adsorption Tech Blog. (2016). <https://gasadsorptiontech.wordpress.com/2016/01/08/factors-affecting-adsorption/>
- [16] Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. 47(3), 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)

[17] Giles, C. H., & Huitson, A. (1974). *A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm*.

[18] Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*. 47(3), 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)

[19] <https://images.app.goo.gl/JhQcnD7fEeCA4NPU6>

[20] Bekkouche Salim. Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO₂ P25. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons, Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat, Université Mentouri Constantine, (2012).

[21] Michel Destriau, Gérard Dorthe, Roger-I Ben-Aïm. Cinétique et dynamique chimiques, Technip, 978-2710803799 (1981).

[22] Nimibofa Ayawei, Augustus Newton Ebelegi, and Donbebe Wankasi. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, Journal of Chemistry Volume (2017), Article ID 3039817, 11 pages.

[23] Hardiljeet K. Boparai *, Meera Joseph, Denis M. O'Carroll. Materials Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles, Volume 186, Issue 1, 15 February (2011), Page458-465.

[24] Ayawei N, Ekubo A. T, Wankasi D, Dikio E. D. Adsorption of Congo Red by Ni/Al-CO₃: Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies, Orient J Chem (2015);31(3).

[25] Khelifi. O. (2018). Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés. Université 8 mai 1945 – Guelma

[26] Murat Kilic, Esin Apaydin-Varol, and Ay, se E Pütün. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues : Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Hazardous Materials, 189(1) :397–403, 2011

[27] M Auta and BH Hameed. Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of acid blue 25 dye. Chemical Engineering Journal, 171(2) :502–509, 2011.

[28] Dilek Angin. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of yellow 18 from aqueous solutions. Bioresource technology, 168 :259–266, 2014.

[28] Dilek Angin. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of yellow 18 from aqueous solutions. Bioresource technology, 168 :259–266, 2014.

[29] Maather F Sawalha, Jose R Peralta-Videa, Jaime Romero-Gonzalez, Maria Duarte Gardea, and Jorge L Gardea-Torresdey. Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of cu (ii), pb (ii), and zn (ii) by leaves of saltbush (*atriplex canes cens*). Chemical Thermodynamics, 39(3) :488–492, 2007.

[30] Oualid Hamdaoui and Emmanuel Naffrechoux. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon : Part i. two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. Jour nal of Hazardous materials, 147(1) :381–394, 2007.

[31] Braz, J. Chem. (2009) Eng. vol.26 no.2 São Paulo

[32] Tran, H. N. (2022). Differences between Chemical Reaction Kinetics and Adsorption Kinetics: Fundamentals and Discussion. *Tạp Chí Giáo Dục Kỹ Thuật*, 70A, 33–47. <https://doi.org/10.54644/jte.70b.2022.1154>

[33] Tran, H. N. (2022). Differences between Chemical Reaction Kinetics and Adsorption Kinetics: Fundamentals and Discussion. *Tạp Chí Giáo Dục Kỹ Thuật*, 70A, 33–47. <https://doi.org/10.54644/jte.70b.2022.1154>

[34] Weber. W.J; Morris. J.C, Kinetics of adsorption on carbon from solution J. San. Engg. Div. ASCE 89SA2: 31-59 (1963).

[35] Elovich S.Y. and O.G. Larionov. (1962). Translated from Izvestiya akademi Nauk SSSR, Otdelenie khimicheskikh Nauk.

[36] Senthil Kumar P. Abhinaya R.V GayathriLashmi K. Arthi V. Pavithra R. sathyselvabala V. Dinesh Karupha S. and. Sivanesan S. (2011). Adsorption of méthylène bleu dye from aqueous solution by agricultural waste: Equilibrium, thermodynamics, Kinetics mechanism and process design. Colloid J.

[37] Hamouche. A. (2013) Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels; thèse de Doctorat. Boumerdes.

[38] Dermel.S, Medjedoub.D. (2013). "Adsorption Du Colorant Rouge Sandocryl Par Les Déchets De Phosphates Algériens Beige Et Noir". Thèse De Master, Université A. Mira, Bejaïa.

[39] Singh, S. P., Wasewar, K. L., & Kansal, S. K. (2020). *Low-cost adsorbents for removal of inorganic impurities from wastewater* (pp. 173–203). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818965-8.00010-X>

[41] Dąbrowski, A., Bülow, M., Hubicki, Z., & Robens, E. (2003). *Novel Environmental Sorbents and Methods for their Characterization* (pp. 225–298). Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0183-0_17

[42] <http://processs.free.fr/page/adsorption-sur-alumine-activee/3510>

[43] Industrial alumina chemicals, ACS Monograph (1986).

[44] McKay, G., Blair, H.S., Gardner, J.R. (1982). Adsorption from Aqueous Solutions. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 27, Issue 8, pp. 3043–3057

[45] Sedira.N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de magister, en chimie physique et analytique, Option : Environnement et traitement des eaux. Souk-Ahras.

[46] Hadj Salah N. (2012) Etude de la dégradation photo catalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe thèse de doctorat Faculté de chimie l'Université de Grenoble et l'Université Mentouri de Constantine.

Chapitre III :

**Matériels, méthodes & résultats,
discussion**

III.1. Introduction

Dans le cadre de cette étude, nous avons examiné l'efficacité de l'adsorption des ions cobalt (CO^{2+}) à partir d'une solution aqueuse en utilisant un charbon actif commercial (CAP) comme adsorbant. Ce choix repose sur les propriétés du charbon actif, telles que sa grande surface spécifique, sa porosité élevée et la présence de groupes fonctionnels favorables à l'adsorption des métaux lourds.

Une approche expérimentale rigoureuse a été adoptée pour caractériser le matériau adsorbant et évaluer ses performances. Ce travail comprend d'une part la présentation du charbon actif commercial à travers des techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse BET, et d'autre part, la description des protocoles utilisés pour les expériences en batch visant à étudier l'influence de différents paramètres (Ph, concentration, temps de contact, etc..) sur le processus d'adsorption du cobalt.

III.2. Matériels utilisés

A. Appareillage

Lors de différentes manipulations on a utilisé les appareils suivants :

- PH-mètre portable de marque HACH.
- PH-mètre de paillasse modèle AD1000.
- Presse hydraulique de laboratoire de marque Specas.
- Balance analytique de marque VELP.
- Spectrophotomètre HACHDR6000UV-VIS
- Spectromètre infrarouge AGILENT Cary 630

III.3. Matériaux utilisés comme adsorbant

III.3.1 Charbon actif commercial

Le charbon actif, également appelé charbon actif, est un matériau hautement poreux dérivé de sources organiques telles que le bois, le charbon et les coquilles de noix. Sa production implique des processus d'activation à haute température qui créent un vaste réseau de pores, ce qui permet d'obtenir une surface allant de 1 000 à 2 000 m^2 par gramme[1]. Le charbon actif commercial est largement utilisé dans diverses applications, en particulier dans l'assainissement de l'environnement et les procédés industriels.



Figure III.1. charbon actif commercial [2]

III.4. Caractéristiques physico-chimiques des solutions traitées

Afin de réaliser les essais d'adsorption, nous avons utilisé une solution, des solutions synthétiques d'eau distillée.

III.5. Solutions synthétiques d'eau distillée

Pour la préparation des solutions synthétiques de cobalt et pour la préparation des réactifs, nous avons utilisé une eau distillée caractérisée par un pH variant entre 5,5 et 6,8 et une conductivité comprise dans la gamme 3 et 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$

III.6. Méthode de dosage du Cobalt

La quantification des concentrations d'ions Co^{2+} dans divers échantillons d'eau est réalisée à l'aide d'une technique spectrophotométrique, largement reconnue pour sa simplicité intrinsèque, sa rapidité d'exécution et sa précision remarquable dans les mesures analytiques. Cette méthodologie spécifique, classée dans la catégorie spectrophotométrie UV-visible, repose essentiellement sur l'examen des altérations de l'absorption de la lumière par un milieu particulier, qui dépendent des fluctuations des niveaux de concentration de l'élément ciblé analysé. Le principe fondamental qui sous-tend cette approche analytique est ancré dans la loi de Beer-Lambert, qui articule le processus de mesure de l'absorbance de la lumière par un milieu à une longueur d'onde définie avec précision, fournissant ainsi une relation quantitative entre la concentration et l'absorbance. La détermination de cette longueur d'onde spécifique est réalisée par l'analyse des spectres d'absorbance, qui illustrent l'interaction entre la lumière et l'échantillon.

La figure III.3 présente les spectres d'absorbance pertinents pour les sulfates de cobalt, illustrant un scan d'absorbance pour une solution caractérisée par une concentration précisément établie de 20 mg/l aux fins de cette étude, sur une gamme de longueurs d'onde différentes. Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est identifié comme étant le modèle UV-VIS HACH DR6000 (voir Figure III.3), et la longueur d'onde à laquelle l'absorbance optimale est enregistrée est précisément de 420 nm, ce qui est essentiel pour une mesure précise. Il est impératif de reconnaître que la concentration en ions cobalt influence directement les mesures d'absorbance obtenues lors de l'analyse spectrophotométrique.



Figure III.3. Spectrophotomètre HACHDR6000UV-VIS.

III.7. Adsorbant testés et leurs caractérisations

Les adsorbants utilisés pour la rétention du cobalt en solutions aqueuses sont :

III.7.1.Charbon actif en poudre (CAP) :

C'est un produit provenant du laboratoire Riedel-de Haen.

III.7.2. Caractérisation de la morphologie des adsorbants (MEB)

La technique de microscopie électronique à balayage (MEB) avec un microscope ESEM Thermo Fisher Prisma EX a été utilisée pour mettre en évidence la morphologie et la Composition élémentaire des adsorbants utilisés dans cette étude.

Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) de chaque adsorbant ont été obtenus en utilisant un microscope électronique à balayage VGA3 Tescan (Figure III.4). Cette analyse a été utilisée pour étudier la morphologie de la surface des échantillons d'adsorbants ainsi que leur EDX.

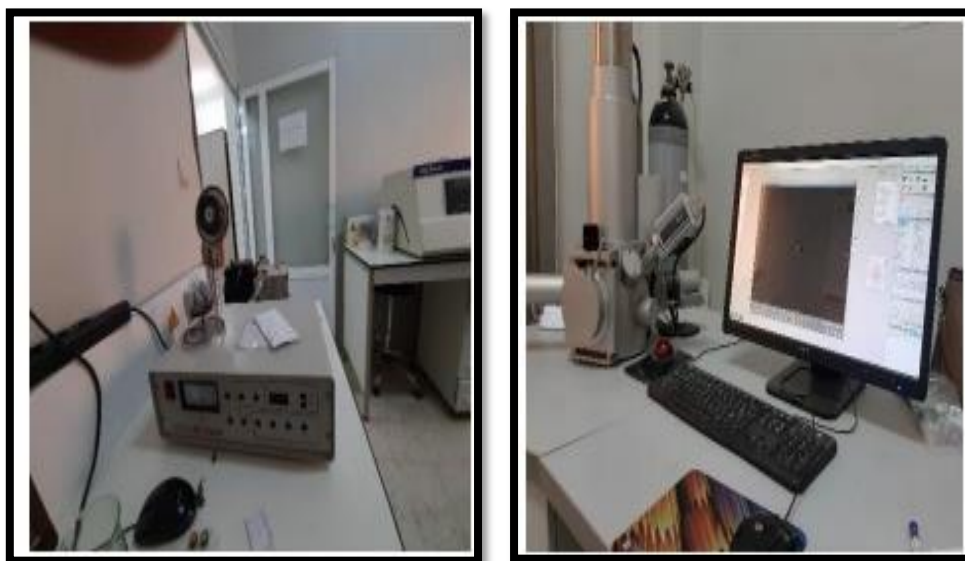


Figure III.4. Appareils utilisés (VEGA3 TESCAN) pour la détermination de l'image MEB et de l'EDX des adsorbants (*Laboratoire de recherche LPCMA –Univ-Biskra*)

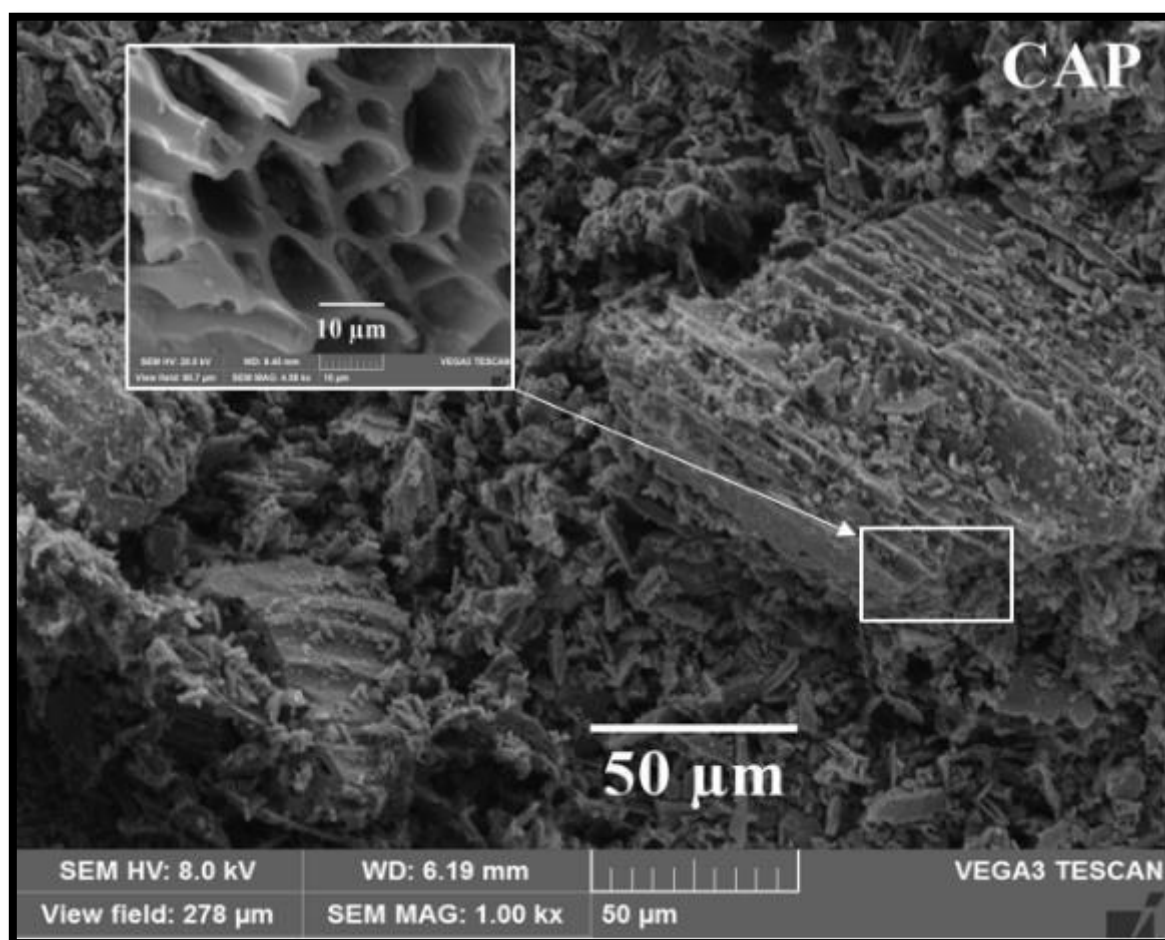


Figure III.5. Image MEB du charbon actif commercial montrant une surface rugueuse et une structure poreuse à différentes échelles de grandeur.

III.7.3. Caractérisation structurale (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique largement utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux solides. Elle permet d'identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon, de déterminer le degré de cristallinité, la taille des cristallites, et parfois les contraintes internes.

Le principe de la DRX repose sur l'interaction des rayons X avec les plans atomiques d'un cristal. Lorsque le faisceau de rayons X frappe un matériau cristallin, il est diffracté selon des angles spécifiques (2θ), créant un motif caractéristique unique pour chaque phase. Ces pics de diffraction permettent l'identification des composés présents à l'aide de bases de données.

La structure amorphe ou cristalline des adsorbants préparés a été déterminée par diffraction des rayons X sur un diffractomètre Bruker D8 Advance + (Figure III.6).

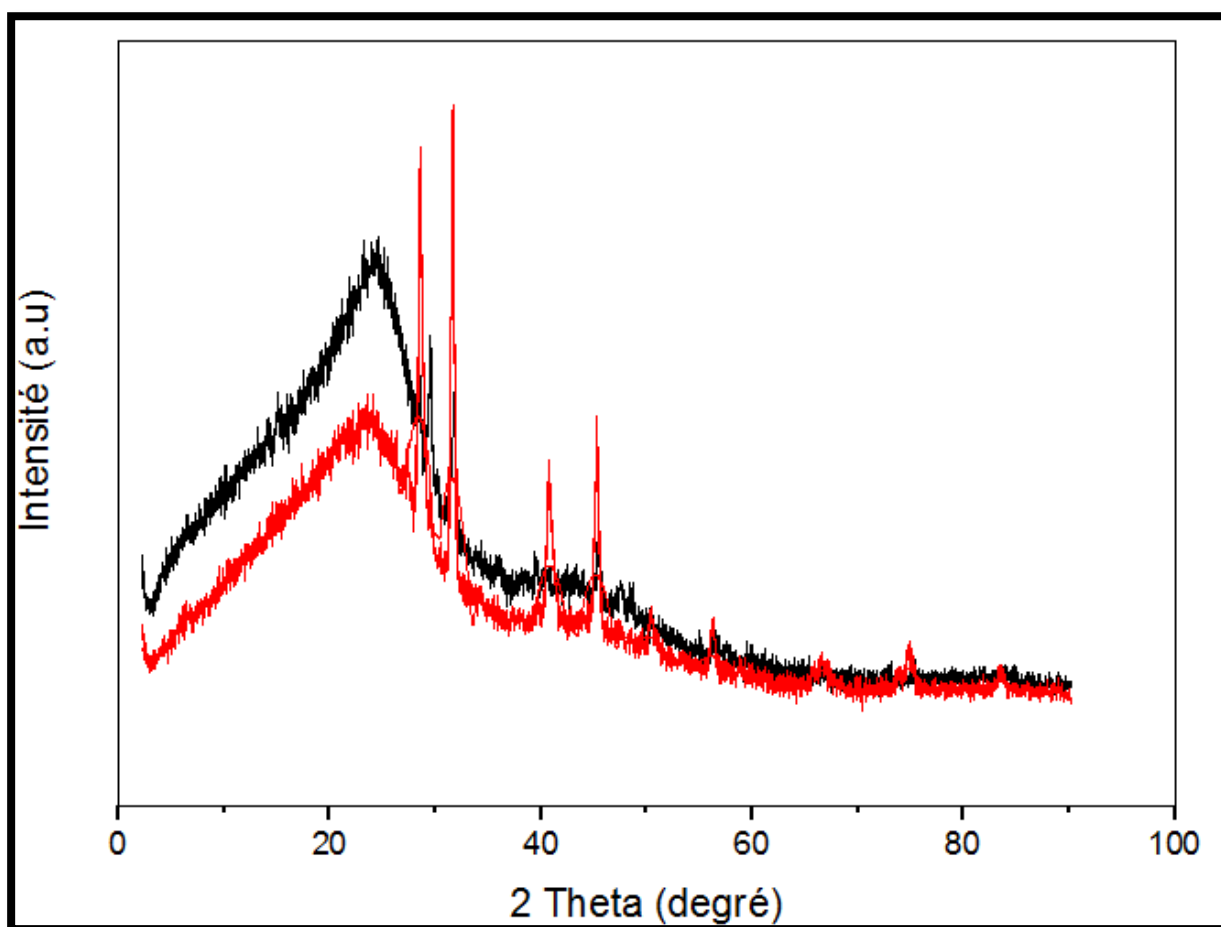


Figure III.6. Spectre DRX du charbon actif

III.7.4.Caractérisation de la surface des adsorbants (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode utilisée pour l'identification des molécules organiques et inorganiques par leurs surface chimique (groupement fonctionnels) à partir de leurs propriétés vibrationnelles (les vibrations des liaisons chimiques relient les atomes entre eux lorsqu'elles absorbent la lumière)[5]. Un spectromètre infrarouge AGILENT Cary 630 (Figure II.1.4) a été utilisé pour la caractérisation de la surface chimique des adsorbants préparés. Ce dispositif est basé sur la technique d'échantillonnage de la réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance, ATR) en Zn Se qui est la technique d'échantillonnage la plus courante en spectroscopie infrarouge car elle est facile à utiliser et permet d'obtenir des spectres d'une meilleure qualité sans la nécessité de préparation d'échantillons [6].

Les spectres FTIR ont été enregistrés dans des longueurs d'onde entre 400 à 4000 cm^{-1}

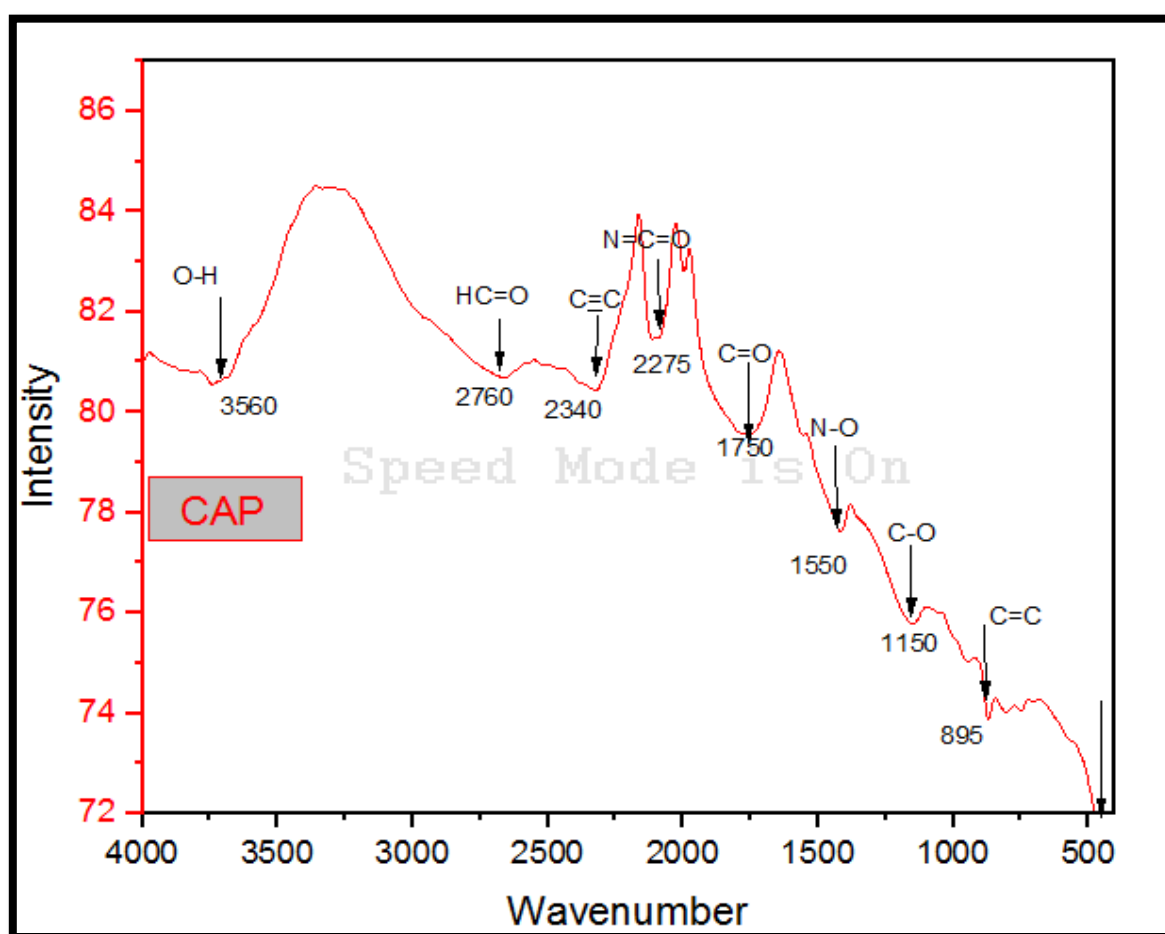


Figure III.8. Spectre FTIR du charbon actif



Figure III.9. Spectromètre infrarouge AGILENT Cary 630.

III.8. Résultats et discussion

III.8.1. Cinétique d'adsorption

III.8.1.1 Evolution de l'efficacité d'élimination du cobalt en fonction du temps d'agitation

Les données des cinétiques d'adsorption des ions Co^{2+} CAP sont rapportées dans la Figure III.11 et illustrent que le processus se déroule en deux étapes différentes :

1) Phase initiale rapide impliquant une forte attraction électrostatique entre Co^{2+} entre 0 et 30 minutes.

2) Une étape lente jusqu'à atteindre le temps d'équilibre pour fixer Co^{2+} sur charbon actif. Ce temps correspond à l'efficacité maximale de l'adsorption de Co^{2+} . Un temps qui est assez long et est de 3 heures à 4 heures.

3) Au-delà du temps d'équilibre, l'efficacité d'élimination de chaque élément a légèrement diminué, ce qui est caractéristique de la libération du polluant par l'adsorbant en solution. Sur la base de ces résultats, le temps d'équilibre obtenu pour cobalt en utilisant sur CAP a été optimisé et sélectionné pour le reste de l'étude entant que temps de contact (durée de l'essai).

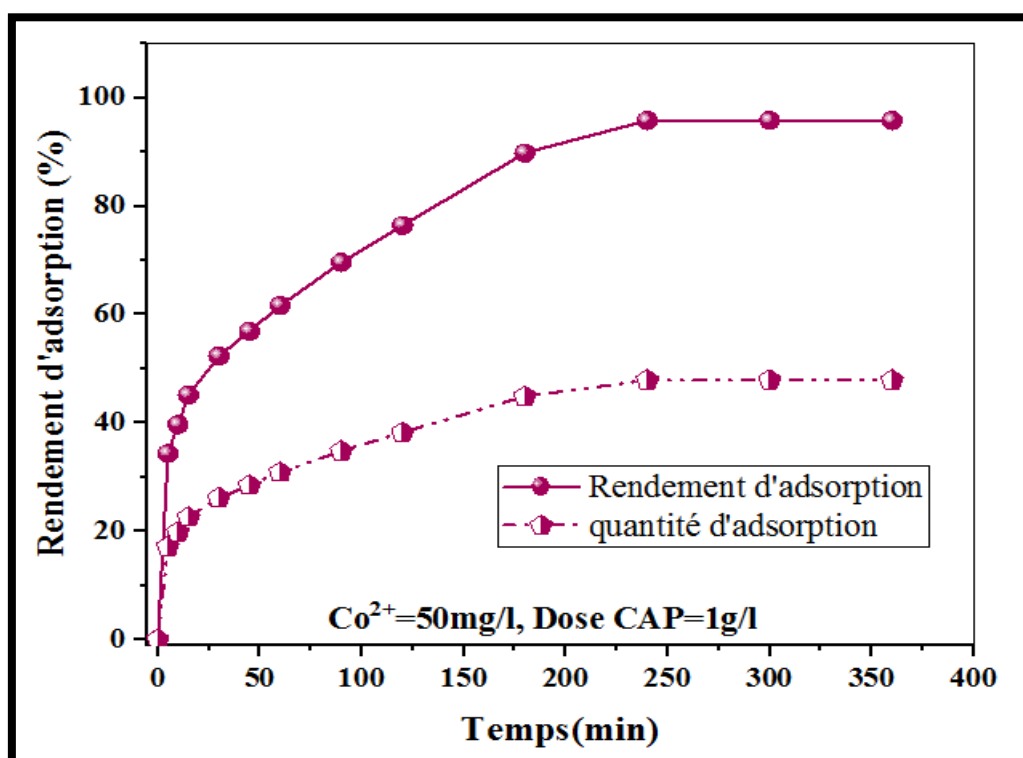


Figure III.11. Evolution de l'efficacité de l'élimination du Cobalt par adsorption sur chaque charbon actif en fonction du temps d'agitation ($[\text{Co}^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$; adsorbant = 1 g/L ; vitesse d'agitation = 700 tr/min ; pH initial = $5,5$).

III.8.1.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Comme présenté dans la Figure III.11, des modèles cinétiques (PFO (Eq. (1), PSO (Eq. (2)) ont été appliqués pour ajuster les données expérimentales. Un ajustement adéquat des valeurs expérimentales avec le modèle cinétique PSO a été observé

pour Co^{2+} avec une grande signification statistique ($\chi^2 \approx 0$, $R^2 \approx 1$ ainsi qu'une faible valeur de RSS), par rapport aux autres modèles (Tableau III.1).

A partir des résultats regroupés dans le tableau III.1 et les Figure III.12, il est également important de noter que les valeurs de q_e , cal déterminées par le modèle PSO étaient

comparables aux valeurs déterminées expérimentalement (q_e , exp) pour Co^{2+} . De plus, il est clair que PSO est le modèle cinétique adéquat pour décrire le processus d'adsorption des ions Co^{2+} sur CAP testé.

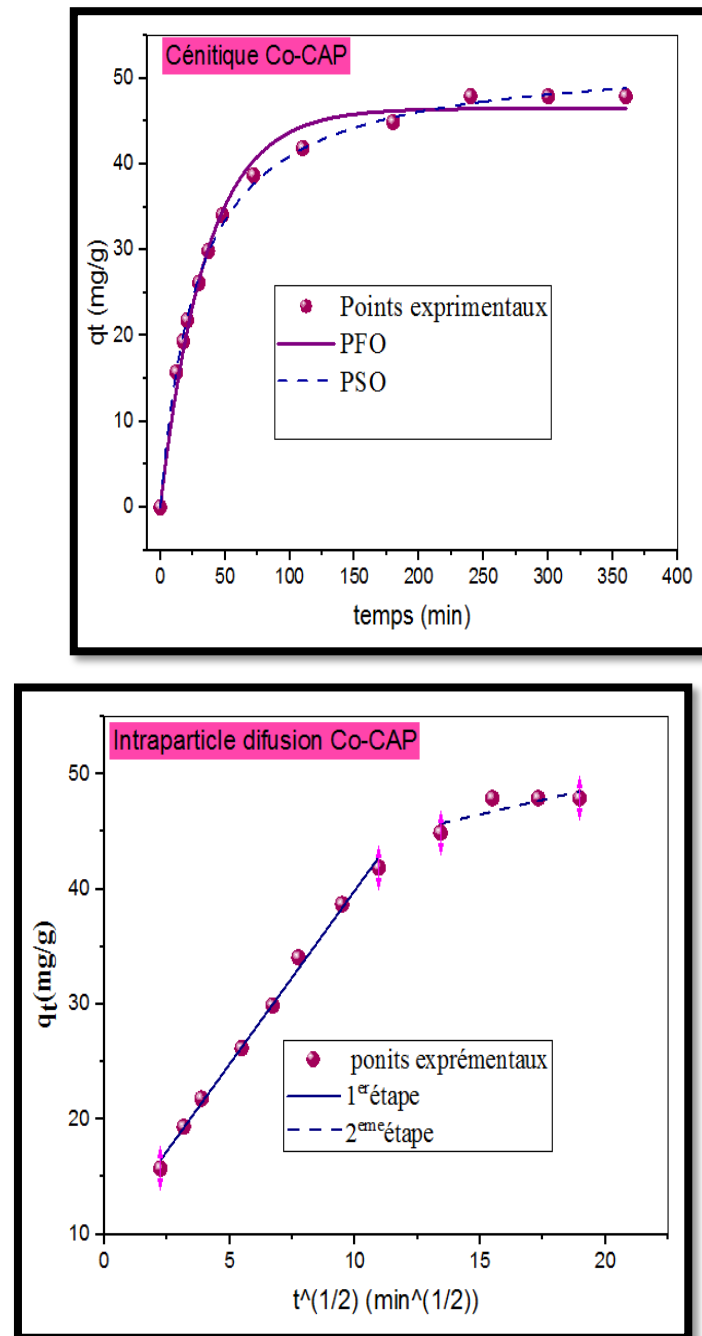


Figure III.12. Données expérimentales et ajustement non linéaire des modèles PFO, PSO et ajustement linéaire du modèle diffusion intra-particule pour le cobalt ($[\text{Co}^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$; adsorbant = 1 g/L ; vitesse d'agitation = 700 tr/min ; pH initial = $5,5$).

Comme le montre la Figure III.12, l'ajustement du modèle de diffusion intra-particulaire (Eq. (4)) sont multilinéaires en deux segments ; et, le premier segment linéaire des ions métallique ne passent pas par l'origine, cela implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas le principal facteur limitant la rétention de Co^{2+} sur l'adsorbant.

Comme le montre le tableau III.1, pour ion métallique, les paramètres kint du modèle de Weber-Morris sont dans l'ordre suivant : kint, 1 > kint, 2. Les valeurs de pente du premier segment linéaire étaient le plus élevée. Ce qui implique que la diffusion de Co^{2+} de la solution de la surface externe vers les pores de l'adsorbant est instantanée au début de l'adsorption. Le second segment des tracés ont de pente plus faible (kint, 2), ce qui signifie que l'équilibre d'adsorption a été progressivement atteint.

Tableau III.1. Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption pour le cobalt sur chaque adsorbant ([Co²⁺] 0 = 50 mg/L ; adsorbant = 1 g/L ; vitesse d'agitation = 700 tr/min ; pH initial = 5,5).

Pseudo-premier ordre (PFO) $qt = qe(1 - e^{-k_1 t})$					Pseudo-seconde -ordre (PSO) : $qt = (qe^2 k_2 t) / (1 + qe k_2 t)$				Diffusion Intra particule : $qt = K_{int} t^{1/2} + C_i$			
	qe, exp (mg/g)	qe 1,cal (mg/g)	K ₁	R ²	qe, exp (mg/g)	qe 1,cal (mg/g)	K ₁	R ²	K _{int1} (mg/g/ min ^{1/2})	C ₁	K _{int2} (mg/g/ min ^{1/2})	C ₂
Co-CAP	47.9	46.48	0.03	00.99	47.9	52.73	0.0001	0.997	3.02	9.71	0.51	38.92

III.8.2. effet du pH

Le pH de la solution aqueuse est un paramètre de contrôle important dans le processus d'adsorption .Puisqu'il peut affecter plusieurs paramètres importants tels que la spéciation du métal dans la solution, l'état chimique des groupements réactionnels sur l'adsorbant (protonation/déprotonation), qui peut affecter leur affinité pour les ions métalliques.

L'effet du pH initial de la solution (allant de 2 à 12) sur l'adsorption de Co^{2+} sur CAP a été étudié. Selon les résultats obtenus et présentés dans la Figure III.13, on peut remarquer que l'efficacité de la rétention des ions Co^{2+} sur adsorbant a été significativement influencée par le pH initial de la solution. L'efficacité de l'adsorption des ions cobalt augmente relativement avec l'augmentation du pH. De pH 7 à 12, un plateau a été observé à pH > 10.

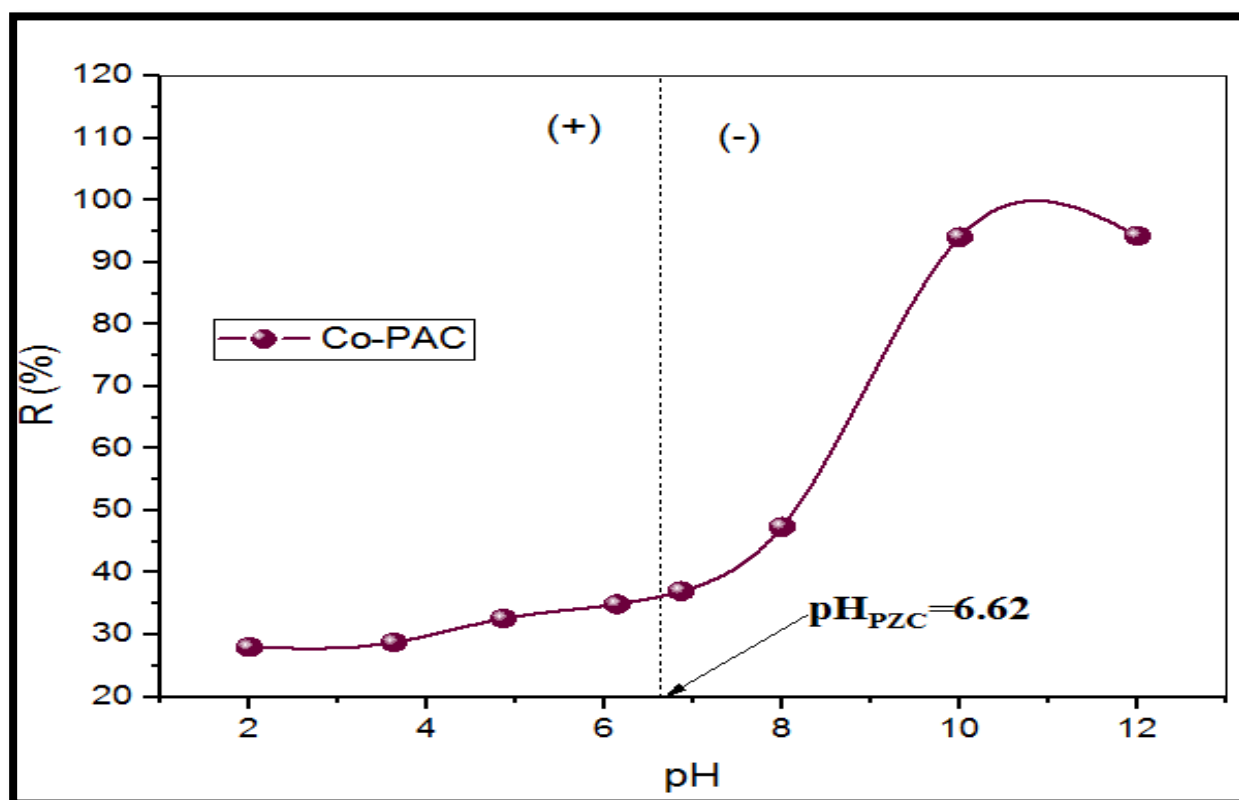


Figure III.13. Evolution des rendements d'élimination du Cobalt fonction du pH Initial des solutions traitées pour chaque adsorbant (vitesse d'agitation = 700 tr/min)

Des études ont montré que le pH est un facteur important dans l'adsorption des métaux Lourds [9,10]. Le pH de la solution affecte la charge de surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation et la spéciation des groupes fonctionnels de surface [11]

Il est bien connu que si le $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface de l'adsorbant est chargée positivement et que si le $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface est chargée négativement [12, 13, 14, 15]

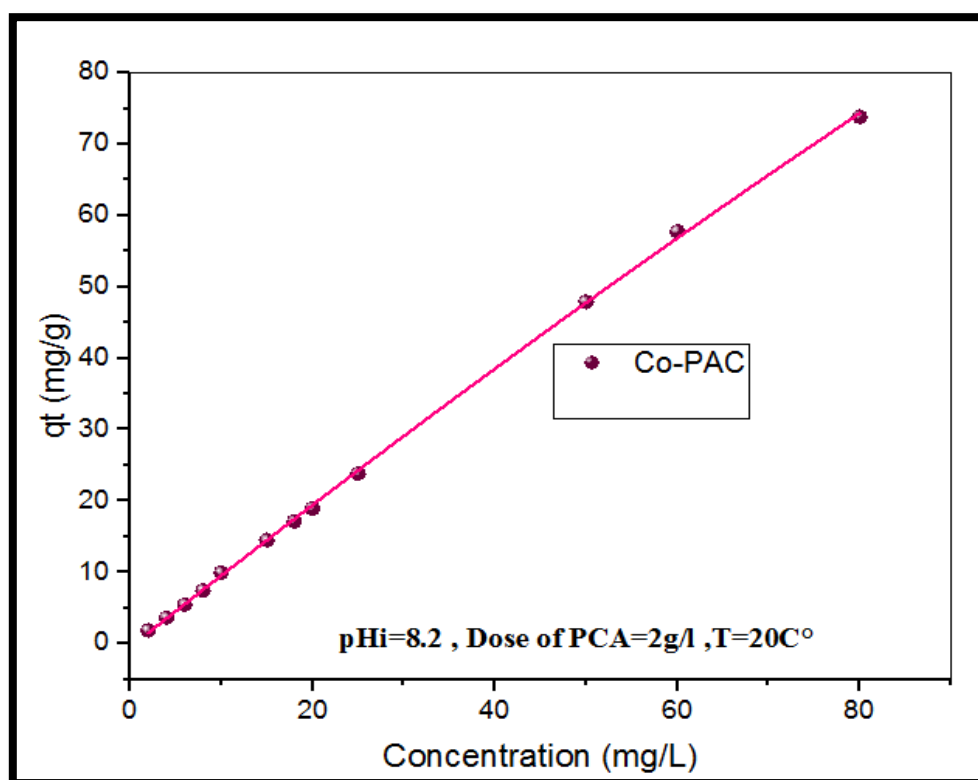


Figure III.14. Effet de concentration

III.8.3. Effet de concentration

L'effet de la concentration de cobalt sur l'efficacité d'adsorption du charbon actif est un facteur essentiel pour optimiser l'élimination des ions cobalt des solutions aqueuses. La concentration initiale en ions cobalt influence de manière significative la capacité et l'efficacité d'adsorption, car elle détermine la force motrice du transfert de masse entre la phase aqueuse et la surface de l'adsorbant. Diverses études ont exploré cette relation, révélant des informations sur les conditions optimales pour l'adsorption du cobalt à l'aide de charbon actif.

Le graphique illustre l'effet de la concentration initiale des ions cobalt (Co^{2+}) sur la quantité adsorbée (qt) par le charbon actif modifié (Co-PAC). Une relation linéaire croissante est observée entre la concentration en solution et la capacité d'adsorption, ce qui indique qu'à mesure que la concentration en cobalt augmente, la quantité adsorbée augmente également.

Cette tendance s'explique par le fait qu'une concentration initiale plus élevée génère une force motrice plus importante pour le transfert de masse, ce qui favorise l'interaction entre les ions cobalt et les sites actifs disponibles à la surface du charbon actif. [16]

III.9. Conclusion

Dans cette étude, on a utilisé du charbon actif commercial pour éliminer les ions cobalt Co^{2+} d'une solution aqueuse. Plusieurs paramètres ont été testés comme le pH, la concentration, le temps de contact et le prétraitement, et tous ont montré une influence importante sur l'efficacité d'adsorption.

Les analyses comme le DRX, le MEB et le FTIR ont confirmé que le charbon possède une structure poreuse, une surface rugueuse et une grande surface spécifique, ce qui le rend très efficace.

Enfin, l'étude cinétique a montré que le modèle du pseudo-premier ordre est le plus adapté pour décrire le comportement de l'adsorption du cobalt sur ce charbon.

Donc, on peut conclure que le charbon actif commercial est un bon candidat, simple et économique, pour le traitement des eaux polluées par le cobalt.

Référence bibliographique

- [1] Bahri, L. (n.d.). Activated Charcoal. <https://doi.org/10.32388/abfy2r>
- [2] <https://images.app.goo.gl/8rKh693A1jR1MNmE8>
- [6] Schmitt and Flemming, 1998
- [8] Wong et al 2018
- [9] Bohli et al., 2015
- [10] Dai et al., 2017
- [11] Reddad et al., 2002
- [12] Huang et al., 2017
- [13] Tran et al., 2017c
- [14] Naeem et al., 2019
- [15] Kavand et al., 2020
- [16] Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C., & Nagar, P. N. (2005). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 122(1–2), 161–170.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était d'étudier l'adsorption du cobalt (Co^{2+}) sur un charbon actif commercial en vue d'évaluer son efficacité en tant que matériau adsorbant pour le traitement des eaux contaminées par les métaux lourds. À travers une série d'expériences, nous avons pu analyser l'influence de plusieurs paramètres tels que le temps de contact, le pH, la concentration initiale en cobalt et la masse de charbon actif.

Les résultats obtenus ont montré que le charbon actif possède une bonne capacité d'adsorption vis-à-vis des ions cobalt, ce qui confirme son potentiel pour des applications dans le domaine de la dépollution des eaux. L'adsorption a été influencée positivement par l'augmentation du temps de contact et de la masse de l'adsorbant, tandis que le pH optimal a permis d'atteindre une capacité maximale d'adsorption.

Cette étude met en évidence l'intérêt d'utiliser des matériaux accessibles et efficaces comme le charbon actif pour limiter la pollution métallique. Toutefois, des études complémentaires sont nécessaires pour optimiser les conditions opératoires, comparer différents types de charbons actifs, et envisager une application à l'échelle industrielle.

MERCI