

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
الكيمياء الصناعية :

Mémoire présenté en vue de l'obtention  
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie de l'environnement

**couplage coagulation-floculation suivi par l'adsorption  
sur charbon actif pour élimination du Zinc (II) chargée  
dans l'eau saumâtre**

Présenté par :

**KHAMLA nassim**

**Devant le jury composé de :**

**Président : Dr BENDJAOUAHDOU Chawki**

**Encadreur : M<sup>r</sup> FADHAL Ammar**

**Examineur : M<sup>r</sup> CHABBI Rachid**

**Promotion Juin 2015**

**SOMMAIRE :**

<b>Introduction générale.....</b>	<b>01</b>
-----------------------------------	-----------

**CHAPITRE I :****Les eaux saumatre et les meteaux lourd**

<b>I. Introduction.....</b>	<b>03</b>
<b>I.1. L'eau saumâtre.....</b>	<b>03</b>
<b>I.2. pollution des eaux par metaux lourds.....</b>	<b>03</b>
<b>I.3. Généralité sur les métaux lourds.....</b>	<b>05</b>
<b>I.3.1. Définition .....</b>	<b>05</b>
<b>I.3.2. Les origines des métaux lourds.....</b>	<b>06</b>
<b>I.3.2.1.Origine naturelle.....</b>	<b>06</b>
<b>I.3.2.1.1.Les roches primaires.....</b>	<b>06</b>
<b>I.3.2.1.2.Les roches de la zone d'oxydation.....</b>	<b>07</b>
<b>I.3.2.1.3.Les sols.....</b>	<b>07</b>
<b>I.3.2.2.Origine anthropique .....</b>	<b>08</b>
<b>I.3.2.2.1. L'industrie.....</b>	<b>08</b>
<b>I.3.2.2.2. Les transports.....</b>	<b>08</b>
<b>I.3.2.2.3. L'agriculture.....</b>	<b>09</b>
<b>I.3.2.2.4. Les décharges de déchets ménagères.....</b>	<b>09</b>
<b>I.3.2.2.5 Les exploitations minières .....</b>	<b>09</b>
<b>I.3.2.2.6. Corrosion des canalisations.....</b>	<b>09</b>
<b>I.3.3. La toxicité des métaux lourds.....</b>	<b>10</b>
<b>I.4. Le Zinc.....</b>	<b>10</b>
<b>I.4.1. Généralités et sources.....</b>	<b>10</b>
<b>I.4.2-Définition.....</b>	<b>12</b>

---

I.4.3. Les propriétés chimiques.....	13
I.4.4.L impact de zinc sur la santé humaine.....	14
I.4.5. L'impact de zinc sur l'environnement.....	14
I.5.Les procédés d'élimination des métaux lourds.....	15
I.5.1 Procédés chimiques.....	15
I.5.1.1 Précipitation des hydroxydes métalliques.....	15
I.5.1.2 Les procédés d'oxydation classique.....	15
I.5.1.3 Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	15
I.5.2. Procédés physicochimiques.....	16
I.5.2.1 La coagulation-floculation.....	16
I.5.2.2 Les techniques membranaires.....	17
I.5.2.3. L'échange d'ions.....	18
I.5.2.4 L'adsorption.....	19
I.6. Principaux avantages et inconvénients des procédés.....	19
I.6.1 Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques.....	19
I.6.2 Principaux avantages et inconvénients des procédés physicochimiques .....	20
Conclusion.....	22

## CHAPITRE II :

### **adsorption et coagulation -floculation**

II . Généralité sur l'adsorption.....	23
II.1. Historique.....	23
II.2.Définition.....	23
II.2. Les différents types d'adsorption.....	24
II.2.1.L'adsorption physique (physisorption).....	24
II.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption).....	24

---

<b>II.3.Mécanisme et cinétique d'adsorption.....</b>	<b>25</b>
<b>II.4.Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....</b>	<b>26</b>
<b>II.5.Equilibre d'adsorption.....</b>	<b>27</b>
<b>II.5.1.Classification des isothermes d'adsorption.....</b>	<b>27</b>
<b>II.5.1.1.Isothermes du type S.....</b>	<b>27</b>
<b>II.5.1.2.Isothermes du type L.....</b>	<b>28</b>
<b>II.5.1.3.Isothermes du type H.....</b>	<b>28</b>
<b>II.5.1.4.Isothermes du type C.....</b>	<b>28</b>
<b>II.5.2 . Modélisation des isothermes .....</b>	<b>29</b>
<b>II.5.2.1.Les modèles de Freundlich.....</b>	<b>29</b>
<b>II.5.2.1.1.Le modèle simple de Freundlich.....</b>	<b>29</b>
<b>II.5.2.1.2.Le modèle modifié de Freundlich pour l'adsorption compétitive.....</b>	<b>29</b>
<b>II.5.2.2.Le modèle de Langmuir.....</b>	<b>30</b>
<b>II.5.2.3.Modèle de Temkin.....</b>	<b>31</b>
<b>II.6.Cinétique d'adsorption.....</b>	<b>31</b>
<b>II.7.Adsorption sur charbon actif.....</b>	<b>34</b>
<b>II.8. Les charbons actifs.....</b>	<b>34</b>
<b>II.9.Différentes formes du charbon actif.....</b>	<b>35</b>
<b>II.9.1.Le charbon actif extrudé.....</b>	<b>35</b>
<b>II.9.2.Le charbon actif en poudre (CAP).....</b>	<b>35</b>
<b>II.9.3.Le charbon actif en grain (CAG).....</b>	<b>35</b>
<b>II.10.Structure du charbon actif .....</b>	<b>36</b>
<b>II.10.1.Texture du charbon actif.....</b>	<b>36</b>
<b>II.11.Caractéristiques des charbons actifs.....</b>	<b>36</b>
<b>II.12.Cinétique et processus d'adsorption.....</b>	<b>37</b>
<b>II.13.Utilisations du charbon actif.....</b>	<b>37</b>

---

II.13.1 Médecine.....	37
II.13.2 Agroalimentaire.....	38
II.13.3 Industrie chimique.....	38
II.14. La coagulation-floculation .....	39
II.14.1. Définition.....	39
II.14.2. But de la coagulation – floculation.....	39
II.14.3. Mécanisme de la coagulation.....	40
II.14.3.1. Compression de la couche diffuse.....	40
II.14.3.2. Adsorption et neutralisation des charges.....	41
II.14.3.3. Emprisonnement des particules dans un précipité.....	41
II.14.3.4. Adsorption et pontage.....	42
II.14.4. Réactifs utilisés en coagulation.....	43

### Chapitre III

#### partie expérimentale

III.1. Introduction.....	44
III.2. Caractérisation du charbon actif .....	44
III.3. Paramètres physico-chimiques du Zinc.....	44
III.4. Matériels et méthodes.....	45
III.4.1. Matériels.....	45
III.4.1.1. Les matériels utilisés .....	45
III.4.1.2. Les produits utilisés.....	45
III.4.2. Les Méthodes .....	45
III.4.2.1. Préparation des solutions du zinc .....	45
III.4.2.2. Procédure de l'adsorption .....	46

---

III. 4.2.3.Méthode analytique . . . . .	47
III.5.Optimisation de l'adsorption du $Zn^{2+}$ sur charbon actif . . . . .	48
III.5.1.Protocole de réalisation de expériences d'adsorption . . . . .	48
III.5.2.la cinétique d'adsorption . . . . .	49
III.5.2.1.Effet de la concentration initial en ion métallique sur l'adsorption . . . . .	49
III.5.2.2.Effet du pH initial sur l'adsorption . . . . .	49
III.5.2.3.Effet de la masse d'adsorbant "charbon actif" sur l'adsorption . . . . .	50
III.6.COAGULATION FLOCCULATION . . . . .	50
III.6.1.Optimisation de la coagulation floculation . . . . .	50
III.7.Couplage coagulation floculation et l'adsorption du $Zn^{2+}$ . . . . .	51

#### CHAPITRE IV :

#### resultat et discussion

IV. résultats et Discussions . . . . .	52
IV.1. Étude de l'adsorption des ions Zn (II) sur charbon actif à temps fixe . . . . .	52
IV.1.1.Effet de la dose de l'adsorbant . . . . .	52
IV.1.2.Effet de la teneur initiale en $Zn^{2+}$ . . . . .	53
IV.1.3. Effet du pH sur l'adsorption des ions Zn (II) . . . . .	54
IV.1.4. Effet de la température sur l'adsorption des ions Zn (II) . . . . .	56
IV.1.5. Effet de la coagulation-floculation sur l'adsorption des ions Zn (II) par charbon actif poudre . . . . .	57
IV .2.Cinétiques d'adsorption . . . . .	58

<b>IV.2.1. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des ions Zn (II).....</b>	<b>58</b>
<b>IV.2.2. Effet le temps d'agitation sur l'adsorption des ions Zn (II).....</b>	<b>59</b>
<b>IV.2.3. Effet de la force ionique (NaCl) sur la l'adsorption du zinc sur CAP.....</b>	<b>60</b>
<b>IV.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption des ions du zinc sur charbon actif commerciale .....</b>	<b>61</b>
<b>IV.2.5.Modélisation de la cinétique d'adsorption du zinc sur charbon actif poudre.....</b>	<b>63</b>
<b>Coclusion générale .....</b>	<b>65</b>

# Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> flux des métaux lourds dans l'environnement.....	6
<b>Tableau I.2:</b> Les sources naturelles de zinc dans l'environnement.....	11
<b>Tableau I.3 :</b> Propriétés chimiques du Zinc .....	13
<b>Tableau I.4 :</b> Avantages et inconvénients des procédés chimiques.....	20
<b>Tableau I.5:</b> Avantages et inconvénients des procédés physico-chimiques conventionnels...21	
<b>Tableau I.6:</b> Tableau présenté l'efficacité des différentes techniques.....	22
<b>Tableau II.1:</b> Comparaison entre l'adsorption physique et L'adsorption chimique.....	25
<b>Tableau II.2:</b> Texture du charbon actif .....	36
<b>Tableau II.3:</b> Caractéristiques des charbons actifs testés .....	37
<b>Tableau III.1 :</b> Caractéristiques physico-chimiques du chlorure Zinc.....	44
<b>Tableau IV.1 :</b> Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir et temkin .....	61
<b>Tableau IV.2 :</b> Paramètres des isothermes de premier ordre et second ordre.....	63

# Liste des figures

<b>Figures I.1</b> : le métal de zinc.....	13
<b>Figures I.2</b> : l'emplacement du zinc dans le tableau périodique.....	13
<b>Figures II.1</b> : Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	26
<b>Figures II.2</b> : Classification des isothermes d'adsorption.....	28
<b>Figures II.3</b> :: Représentation des étapes de bio sorption.....	32
<b>Figures II.4</b> :Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique.....	34
<b>Figures II.5</b> :représentation schématique de la surface interneet externe dun charbon actif.....	35
<b>Figures II.6</b> : charbon actif extrudé .....	35
<b>Figures II.7</b> : charbon actif poudre.....	35
<b>Figures II.8</b> : charbon actif grain.....	35
<b>Figures II.9</b> : Structure cristalline: (a) graphite ; (b) charbon actif .....	36
<b>Figures II.10</b> : Transfert du soluté lors de son adsorption sur charbon activé.....	37
<b>Figures II.11</b> : le procédé de coagulation –floculation.....	40
<b>Figure III.12</b> : Représentation schématique de la compression de la couche.....	40
<b>Figure III.13</b> : Représentation schématique de neutralisation des charges.....	41
<b>Figure III.14</b> : Emprisonnement des particules dans les flocs pendant la décantation.....	42
<b>Figure III.15</b> : Adsorption et pontage à l'aide de polymères.....	42
<b>Figure III.1</b> .Agitateurs (J'ar teste).....	46

<b>Figure III.2:</b> Spectrophotomètre à absorption atomique.....	47
<b>Figure III.3:</b> Courbe d'étalonnage du zinc .....	48
<b>Figure IV.1 :</b> influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'élimination du zinc.....	52
<b>Figure IV.2:</b> influence de la dose de l'adsorbant sur les rendements d'élimination du zinc....	53
<b>Figure IV.3 :</b> influence de la concentration de Zn sur la capacité d'adsorption .....	53
<b>Figure IV.4:</b> influence de la concentration de Zn sur les rendements d'élimination du zinc..	54
<b>Figure IV.5:</b> influence de ph sur la capacité d'adsorption de Zn.....	55
<b>Figure IV.6:</b> influence de ph sur les rendements d'élimination du zinc.....	55
<b>Figure IV.7:</b> influence de température sur la capacité d'adsorption de Zn.....	56
<b>Figure IV.8:</b> influence de température sur les rendements d'élimination du zinc.....	56
<b>Figure IV.9:</b> influence de dose de coagulant sur la capacité d'adsorption de Zn.....	57
<b>Figure N°10 :</b> influence de dose de coagulant sur les rendements d'adsorption de Zn.....	57
<b>Figure IV.11:</b> Comparaison entre les rendements d'adsorption seule est de coagulation-floculation-adsorption .....	58
<b>Figure IV.12:</b> influence de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption .....	58
<b>Figure IV.13</b> influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption .....	59
<b>Figure N°14 :</b> influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption du ion Zn....	60
<b>Figure IV.15:</b> influence de la force ionique NaCl sur la capacité d'adsorption par CAP .....	60
<b>Figure IV.16:</b> influence de la force ionique NaCl sur le rendement d'élimination de zinc par charbon actif .....	61
<b>Figure IV.17</b> Isotherme temkin .....	62
<b>Figure N°18 :</b> Isotherme de Freundlich.....	62
<b>Figure N°19 :</b> Isotherme de Langmuir.....	62

<b>Figure IV.20:</b> Cinétique du pseudo-second ordre.....	63
<b>Figure IV.21:</b> Cinétique du pseudo-premier ordre.....	64

## **Introduction générale**

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

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

Afin de réduire l'impact de ces métaux, de nombreuses techniques de dépollution ont été développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine végétaux avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds.

L'adsorption sur les supports par charbon actif à montrer une efficacité important c'est dans ce contexte général que se s'inscrit cette étude pour objectif principal d'étude :

La possibilité d'employé le charbon actif comme adsorbant pour la rétention du zinc à partir d'une solution aqueuse saumâtre.

Ce manuscrit est composé en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous avons résumé des notions théoriques sur les eaux saumâtres est les métaux lourds.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté des généralités sur l'adsorption par charbon actif et ensuite des notions sur la coagulation et la floculation.

Troisième chapitre du mémoire décrira l'étude expérimentale réalisée dans le cadre du thème choisi.

Dans le dernier chapitre, ont fait une discussion des résultats obtenus.

Enfin, une conclusion générale a été donnée en insistant sur les résultats obtenus et les perspectives à entreprendre.

## **I. Introduction :**

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du zinc est +2. Le nom dérive du mot Zinc en ancien allemand, ce qui signifie pointe acérée ou dent, lié à l'apparence du zinc refroidi dans un récipient de coulée. Exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable.

La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % des volumes de zinc utilisés dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels...etc. Le laiton, alliage de cuivre et de zinc et le bronze, alliage de cuivre et d'étain auquel on ajoute parfois du zinc, consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc pour pièces moulées (automobile, biens d'équipement manager, pièces industrielles, ...) représentent 14 % de la consommation de zinc, les produits chimiques 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture) 11%. Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc appelé blende ou sphalérite (ZnS). C'est le sulfure le plus fréquent sur la surface de la terre. Il peut contenir des impuretés métalliques.

### **I.1. L'eau saumâtre :**

L'eau saumâtre désigne l'eau dont la teneur en sel est sensiblement inférieure à celle de l'eau de mer.

La concentration en chlorure de sodium est importante ; on se limitera donc à la salinité résultant est généralement comprise entre 1.000 et 10.000 mg/l (passée cette concentration, on parle d'eaux salées). Elles sont rencontrées principalement, soit à l'embouchure des fleuves et rivières, soit au sein même des fleuves de grande largeur (par mélange de l'eau douce et de l'eau de mer) [1,2] .

### **I.2. Pollution des eaux par les métaux lourds**

Les métaux lourds, ou éléments en traces. (Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, Cu, Ni, As, Se...), sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement : l'air, l'eau, et les sols. Malheureusement, l'activité de l'homme a changé leur répartition, leur

concentration, et leur spéciation par le biais de nouveaux modes de dispersion (fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères ou de déchets industriels, voitures...), les rendant ainsi potentiellement dangereux [3] .

Les métaux lourds font partie des éléments toxiques pour la santé qui passent des champs vers les eaux des écosystèmes. On les retrouve principalement dans les eaux usées industrielles et municipales (Cd, Cu, Pb, Zn), les précipitations atmosphériques, et les eaux provenant de l'activité agricole (Hg, Cu, Pb).

La pollution de l'eau toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif les êtres vivants de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel.

La pollution des eaux est provoquée par le rejet d'eau salie par nos activités domestiques (lavages et nettoyages divers, évacuation de nos urines et fèces, etc.) mais également par les diverses activités industrielles et agricoles, nécessaires pour nous fournir les aliments et biens dont nous avons besoin.

C'est ainsi que, à partir de nos maisons, nous rejetons avec l'eau usée, parfois en quantités infimes : des matières fécales et du papier de toilette, du sable et de la terre, des déchets d'aliments et des graisses, des détergents divers, des cosmétiques, des médicaments, des germes pathogènes, des biocides (eau de Javel, pesticides, herbicides), etc.

La pollution agricole est également un source de pollution des cours d'eau. Les engrais et pesticides mal utilisés polluent les eaux souterraines en s'infiltrant dans le sol avec les eaux de pluie et d'arrosage, et les eaux de surface par ruissellement et entraînement de ces produits dans les cours d'eau.

Les industries produisent également des eaux usées et rejettent des pollutions très diverses. Selon les produits fabriqués, les processus de fabrication et l'usage de l'eau dans ces processus, on retrouve dans ces eaux des matières organiques, des sels, des hydrocarbures, des métaux, des biocides, des micropolluants et des produits chimiques divers [4,5,6] .

L'utilisation de métaux lourds est indispensable dans de nombreuses branches et applications de l'industrie. Cette pratique pose un problème car en raison de leur toxicité parfois élevée pour l'être humain et les animaux, des limites extrêmement strictes doivent être observées pour la concentration de métaux lourds dans les eaux usées (de même que pour les rejets à l'atmosphère). Pour respecter ces directives, on neutralise habituellement les eaux usées avec de la soude caustique ou de la chaux pour faire précipiter les métaux lourds en hydroxydes difficilement solubles et les séparer ensuite. Cette méthode échoue cependant souvent lorsque les eaux usées contiennent des agents complexants<sup>2</sup>) limitant, voire rendant complètement impossible la précipitation des hydroxydes [7].

### **I.3. Généralité sur les métaux lourds :**

#### **I.3.1. Définition :**

Le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes, caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g.cm

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

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine ( $C_6H_5N$ ).

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

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité, sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome

(Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 (tableau I.1), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement [8,9] .

### I.3.2. Les origines des métaux lourds :

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes présenté dans le tableau I.1 [10] .

**Tableau I.1:** flux des métaux lourds dans l'environnement

Eléments	Flux anthropogénique (1)	Flux naturel (2)	Rapport (1)/ (2)
As	150	90	1,7
Cd	43	4,5	9,6
Cr	7810	810	9,6
Cu	9162	375	24,4
Pb	3665	180	20,4
Hg	17,8	0,9	19,8
Ni	1134	255	4,4
Zn	7467	540	13,8

#### I.3.2.1. Origine naturelle :

On peut souligner des teneurs moyennes très faibles dans la croûte terrestre, qui sont souvent inférieures à celles du fond géochimique observé dans certaines formations. Elle dépend en premier lieu de la teneur dans la roche qui est à l'origine du sol, mais également des processus qui sont intervenus lors de la formation du sol, qui ont pu lessiver ou plus généralement concentrer l'élément en question.

##### I.3.2.1.1. Les roches primaires

Sont désignées ainsi les roches indemnes de toute oxydation ou altération ultérieures, notamment celles des agents météorologiques. Roches ignées (magmatiques) L'incorporation des éléments en traces dans les roches ignées est largement contrôlée par leur état de valence et leur rayon ionique. Les similitudes de ces paramètres avec ceux des ions majeurs vont déterminer l'affinité des éléments traces à se substituer dans les minerais des roches.

Cependant d'autres paramètres comme l'électronégativité et le type de coordination sont également importants. Ainsi les éléments de transition de la première rangée sont principalement incorporés dans les minéraux ferromagnésiens des roches ultrabasiques (Cr, Ni) ou basiques (Co, V).

Les roches plutoniques (granites, diorites) ou effusives (andésites, basaltes), les plus riches en métaux de transition du groupe du fer (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) sont précisément les roches contenant beaucoup de fer. Le plomb ( $Pb^{2+}$ ) se substitue préférentiellement au potassium et plus abondant dans les roches potassiques (syénites, granites). Roches sédimentaires et métamorphiques Il existe de fortes contrastes de fond géochimique entre les faciès sédimentaires qui en dehors de tout phénomène minéralisateur contiennent généralement peu d'éléments traces (grés, calcaires, etc.), alors que les sédiments associés à une phase organique détritique (black shales) peuvent concentrer de nombreux éléments traces et atteindre des teneurs économiques (terre rares, Ge, Pb, Zn, V, etc.). au cours de la diagenèse, les circulations de fluides dans les séries sédimentaires peuvent également permettre des concentrations élevées en Zn, Cu, Pb, U, V, Mo, Se, etc. Dans des sites pièges pouvant conduire à la formation de gisements.

#### **I.3.2.1.2. Les roches de la zone d'oxydation**

On désigne ainsi les roches situées à peu de distance de la surface du sol, une à quelques dizaines de mètres au maximum, et qui sont le siège de circulation d'eaux météorologiques chargées en oxygène. Cette zone d'oxydation correspond à la partie supérieure des nappes phréatique, ainsi qu'à la couche comprise entre le niveau de l'eau et le sol (zone dite non saturée).

#### **I.3.2.1.3. Les sols**

Les sols se développent au sommet de la zone d'oxydation des substratums rocheux et doivent aux roches une bonne part de leur composition minéralogique et géochimique. Deux cas se présentent :

- ✓ Les roches primaires sont dépourvues de sulfures.
- ✓ Il y a des sulfures dans les roches primaires : dans ce cas, on peut rencontrer dans les sols des minéraux très riches en métaux lourds, et les sols eux-mêmes sont plus ou moins fortement enrichis : ce sont les zones d'anomalies géochimiques.

### **I.3.2.2. Origine anthropique :**

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les chimiques (ou spéciation) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres compartiments. Les origines anthropiques des métaux lourds sont diverses, nous renseigne sur les flux naturels (altération des roches,...) et anthropogénique (lié aux activités humaines).

On constate que les rapports (flux anthropogénique/ flux naturel) voila Tableau I.1 sont tous supérieurs à 0.9 c'est à dire que le risque de contamination des cycles biogéochimiques par les activités humaines est très grand. L'influence de celles-ci est marquée par une augmentation de la concentration en métaux dans les sédiments des rivières et des lacs (liée à leur faible solubilité aux pH habituels des eaux (5 à 9). Dans le sol, la pollution est plus sournoise puisque ce compartiment a la propriété de fixer les métaux. On risque donc d'observer des effets de bioaccumulation.

#### **I.3.2.2.1. L'industrie :**

Les combustions de charbon engendrent des effluents gazeux qui peuvent contenir (As, Hg, Mo, Se). D'autres émissions gazeuses viennent des fonderies : (Ta, Cr, Pb). Les industries de traitement de surface (cadmiage, zingage, galvanisation, chromage, étamage, nickelage, anodisation de l'aluminium) peuvent rejeter des effluents liquides contenant du (Cr, Zn, Cd, etc.). Les sites de traitement du bois peuvent rejeter du Cu et du Cr notamment. Les pigments pour peintures et encres peuvent contenir du (Cd, Pb, Zn, Cr). Les tanneries peuvent rejeter des effluents chargés de ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Notons que la plupart des industries font des efforts d'épuration des eaux et des gaz. Il est également possible de modifier les procédés de fabrication pour les rendre moins polluants (technologies propres).

#### **I.3.2.2.2. Les transports**

On observe, sur les routes, des dépôts de métaux agglutinés avec les huiles de carter (usure des moteurs) ainsi que des dépôts provenant de l'usure des pneus; On peut observer une contamination en Pb et Cd sur une bande de 10 à 20 m le long de l'axe routier

Les eaux de ruissellement des chaussées urbaines et autres peuvent être assez chargées en polluants. En milieu urbain, les eaux de pluie peuvent également emporter les métaux des toitures (Pb, Zn, Cu) .

#### **I.3.2.2.3. L'agriculture**

L'épandage d'engrais peut amener des métaux (Sr, Ba, Mn, F, Zn, Cd) provenant des craies phosphatées, phospho-gypse. Les effluents d'élevage peuvent également apporter du Cu, Zn, et Mn. En effet, les rations alimentaires des porcs, volailles et des bovins sont enrichies en Cu (35 à 175 ppm) et en Zn (150 à 250 ppm) qui se retrouvent intégralement dans les lisiers et fumiers. Les produits phytosanitaires peuvent également apporter du cuivre (cas bien connu de la bouillie bordelaise : sulfate de cuivre additionné de chaux). Ce composé est utilisé comme fongicide (vigne, pomme de terre,.....) L'étain et l'arsenic peuvent également entrer dans la formulation de certains pesticides.

#### **I.3.2.2.4. Les décharges de déchets ménagères :**

Les métaux lourds sont régulièrement présents dans les décharges. Des études ont montré qu'il restait 99,9% du stock des métaux dans la décharge au bout de 30 ans. On a déterminé un ordre de «mobilité» (facilité de transfert dans la phase aqueuse) :

Ni>Zn>Cd>Cr>Pb>Cu. [3]Le pH, le potentiel redox, la présence de sulfures, la complexation sont des facteurs qui influencent grandement la possibilité de retrouver ces métaux dans les milieux aquatiques .

#### **I.3.2.2.5. Les exploitations minières :**

Les éléments métalliques sont en concentration très importante sur les sites miniers. Lorsque les métaux sont inclus dans les minerais, ils sont peu altérables donc peu mobiles. Les risques résultent de l'érosion des sulfures qui, par oxydation à l'air, forment de l'acide sulfurique qui solubilise ainsi le métal.

#### **I.3.2.2.6. Corrosion des canalisations**

Il s'agit ici des canalisations qui amènent l'eau potable vers le robinet. Certaines canalisations en cuivre se recouvrent intérieurement de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et de  $\text{CuCO}_3$  . Les soudures (Pb-Sn) peuvent s'oxyder en carbonate de plomb. Les tuyaux de plomb sont éliminés de plus

en plus en raison de la toxicité de ce métal. [11]

### **I.3.3. La toxicité des métaux lourds :**

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés: émissions atmosphériques rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité.

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. Par exemple celle du mercure est connue depuis l'antiquité. Dans la majorité des cas les effets toxiques de ces métaux lourds se manifestent au niveau du système nerveux, le sang ou la moelle osseuse.

Ils sont généralement cancérigènes [12] .

## **I.4. Le Zinc :**

### **I.4.1. Généralités et sources :**

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn et de numéro atomique 30. Il appartient au bloc des éléments de transition du tableau périodique. Sa structure électronique est de  $[Ar]3d^{10}4s^2$ . Il se trouve à l'état abondant dans la croûte terrestre. Le zinc possède 5 isotopes :  $^{64}Zn$ ,  $^{66}Zn$ ,  $^{67}Zn$ ,  $^{68}Zn$  et  $^{70}Zn$ . Sa masse molaire est de 65,37 g.mol<sup>-1</sup>, il fond vers 420 °C et il bout vers 907 °C et sa densité est de 7,11 g.cm<sup>-3</sup> à 20°C.

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène .

L'état d'oxydation unique du zinc est +2 (appelé ion zincique), ainsi la géochimie du zinc est relativement peu complexe et l'on note un comportement chalcophile assez marqué par une association fréquente avec le soufre.

Les sources naturelles de zinc dans l'environnement sont l'altération de roches (56%),

le volcanisme (22%) et la végétation. Cependant, Nriagu (1991 ; 1996) a calculé que ces sources naturelles ne représentent qu'environ 7% des émissions totales de cet élément dans l'environnement, étant donné que la production et le traitement de minerai et les activités industrielles représenteraient 75% et 18% respectivement, des émissions du Zn dans le milieu naturel et Les sources naturelles de zinc dans l'environnement Tableau (I.2).

**Tableau (I.2):** Les sources naturelles de zinc dans l'environnement

Sources naturelles de zinc	Quantité (tonnes/année)
Erosion des sols	915 000
Particules du sol transportées par les vents	19000
Emission incendie	9600
Feux de forêt	7600
Emissions biogéniques	8100
Pulvérisation des sels marins	440
Poussière volcanique	35800

Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc sphalérite (ZnS). Ce sulfure — le plus répandu dans la lithosphère — cristallise dans le système cubique. Il peut contenir des impuretés métalliques, telles que du fer: la marmatite, (Zn,Fe)S, contient jusqu'à 14 % de fer. Dans la nature, la sphalérite est associée à d'autres sulfures, comme la galène (sulfure de plomb, PbS). La wurtzite a la même composition chimique mais cristallise dans le système hexagonal : c'est le polymorphe de haute température de ZnS. L'altération des sulfures par oxydation produit la libération de l'ion zincique

Le cation libre  $Zn^{2+}$  prévaut dans les eaux de surface pour les conditions environnementales de pH au-dessous 8, tandis que l'espèce neutre  $ZnCO_3$  (smithsonite) est abondant dans les eaux à pH supérieur à 8. Sous l'ancien vocable de calamine, on trouve ce carbonate de zinc (smithsonite) et l'hémimorphite (silicate de zinc,  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ ). Les deux minéraux peuvent être associés, et le premier était une des premières sources exploitées pour l'obtention de Zn. En outre, quand les eaux sont acides, Zn va être complexé avec les sulfates ( $SO_4^{2-}$ ). Si les conditions environnementales sont extrêmes en acidité ou en évapotranspiration, elles peuvent provoquer la précipitation de sels sulfatés.

C'est un métal qui est beaucoup utilisé dans les revêtements anti corrosions connue sous le nom la galvanisation (fils, câbles, feuillard d'acier, la tuyauterie, ...). La galvanisation consomme 47 % du zinc exploité dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé

dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels, etc. Le laiton – alliage de cuivre et de zinc – et le bronze – alliage de cuivre et d'étain, auquel on ajoute parfois du zinc – consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc, tel le zamak, pour pièces moulées (automobile, équipements ménagers, pièces industrielles...) représentent 14% de sa consommation, les produits chimiques, 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture), 11 %

Il est aussi utilisé dans les produits pharmaceutiques et produits cosmétiques. Il rentre aussi dans la fabrication des équipements médicaux, dans la pneumatique et tous les produits de base de caoutchouc.

Il est aussi utilisé en agriculture comme apport d'oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires. La culture la plus sensible à la carence ou l'insuffisance en zinc est probablement le maïs. Des symptômes d'insuffisance apparaissent aussi sur la plupart des arbres fruitiers. Les apports, préventifs ou curatifs, se font sur le sol ou par pulvérisation foliaire. Pour exemple, les besoins annuels pour le maïs se situent autour de 300 à 500 grammes de zinc par hectare. On le trouve aussi dans la nourriture des animaux.

La concentration maximale admissible de zinc dans les eaux potables est de 5 mg/l. Au delà de cette limite admissible, le zinc(II) est considéré comme toxique [13].

#### **I.4.2.Définition**

Le zinc est un métal présent dans la Figure I.1 de symbole Zn et de numéro atomique 30. C'est le 24ème élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. Il possède cinq (05) isotopes stables. Son principal minéral est la sphalérite (sulfure de zinc).

Le zinc peut réagir avec l'eau, l'oxygène, et le dioxyde de carbone pour former une patine qui se traduit par une diminution progressive de l'éclat métallique de la surface. La couche formée, insoluble, adhérente et protectrice, a comme constituant principal du carbonate de zinc.

En contact avec de l'eau stagnante, il forme des taches blanchâtres constituées notamment d'hydroxyde et d'oxyde de zinc, produits pulvérulents généralement peu adhérents et non protecteurs, parfois appelés rouille blanche [14].

**Figure I.1** : le métal de zinc



#### I.4.3. Les propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du Zinc sont données dans le tableau I.3 ci-dessous :

**Tableau I.3** : Propriétés chimiques du Zinc [15]

<b>Numéro atomique</b>	30
<b>Masse atomique</b>	65,37 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1.6
<b>Masse volumique</b>	7,11 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
<b>Température de fusion</b>	420°C
<b>Température d'ébullition</b>	907°C
<b>Rayon atomique (Van Der Waals)</b>	0.138nm
<b>Rayon ionique</b>	0,074 nm (+2)
<b>Isotopes</b>	5
<b>Configuration électronique</b>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Energie de première ionisation</b>	904,5 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de deuxième ionisation</b>	1723 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Potentiel standard</b>	- 0,763 V
<b>Découverte</b>	Connu dès l'antiquité

**I.4.4.L impact de zinc sur la santé humaine :**

Le zinc est un élément essentiel pour la croissance et la survie du corps humains. Il est nécessaire pour des nombreux processus métaboliques structural et catalytique. En revanche des fortes concentrations en zinc affectent le métabolisme des lipoprotéines qui augmentent les risques cardiovasculaires des personnes.

Il provoque aussi les maladies coronarienne, hématologique et respiratoire est aussi responsable de la dégradation de pancréas.

Son excès provoque des effets indésirables chez les enfants et les femmes enceintes

Dans les poissons la dose létale est comprise entre 0,5 et 5 mg l<sup>-1</sup> en Zn.

A la dose de 150 et 650 mg, Zn est toxique chez l'homme, mais si cette dose descend au-dessous le 6 g, elle est létale.

Les troubles physiologiques humains causés par ce type d'intoxications dans un cas primaire, vont comprendre des nausées et des troubles du système gastro-intestinal, et seront suivis de complications dans le système respiratoire ainsi que par des affections cutanées En fin, Zn est soupçonné être cancérigène pour l'homme.

**I.4.5.L'impact de zinc sur l'environnement :**

Des fortes concentrations de zinc nuisent sur l'écosystème et interrompe l'activité du sol car il influe négativement sur l'activité des micro-organismes et de verres de terre qui sont responsables de la décomposition de la matière organique. La bioaccumulation du zinc sur la faune aquatique engendre un déséquilibre sur son écosystème (poisson, algue, champignon)

Comme tout oligo-élément, l'incorporation du Zn en quantité trop importante peut entraîner un phénomène de toxicité. En effet, le caractère phytotoxique de Zn a été montré par de nombreuses études qui ont souligné une diminution de la production de biomasse dans des sols amendés avec des boues riches en Zn. Même si les végétaux arrivent à se développer sur sols pollués en Zn, les végétaux ayant poussé dans des sites contaminés présentent des concentration importantes, certaines dépassant des normes internationales de qualité alimentaire [13] .

## **I.5. Les procédés d'élimination des métaux lourds:**

### **I.5.1 Procédés chimiques**

#### **I.5.1.1 Précipitation des hydroxydes métalliques**

Cette méthode de traitement est généralement appliquée aux effluents fortement chargés en polluants métalliques. Ceux-ci sont généralement précipités sous forme d'hydroxydes, par élévation du pH mais, selon les procédés utilisés, la précipitation a lieu sous forme d'hydroxydes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , de carbonates ( $\text{NaHCO}_3$ ) ou plus rarement, sous forme de sulfures. Par ailleurs, la précipitation ne suffit pas toujours à elle seule pour réduire la concentration des ces polluants jusqu'aux seuils de rejets admissibles par les normes de qualité de l'eau .

De plus, le rendement de la précipitation est étroitement lié à la composition de l'effluent. En effet, l'efficacité de la précipitation, selon Chen et Lin, diminue fortement en présence de certains composés, tel que l'EDTA, les phosphates ou les cyanures .

#### **I.5.1.2 Les procédés d'oxydation classique**

Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Ces procédés utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium ( $\text{NaOCl}$ ), l'ozone ( $\text{O}_3$ ), ou encore le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), en présence ou non de catalyseur. Les procédés d'oxydation classique ont pour but de modifier la forme chimique des polluants métalliques soit pour les rendre insolubles et les éliminer par précipitation, soit pour les transformer en nouveaux produits solubles et moins toxiques. Enfin, les procédés d'oxydation par l'ozone ou par le peroxyde d'hydrogène sont utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration .

#### **I.5.1.3 Les procédés d'oxydation avancée (POA)**

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Leur développement est en plein essor depuis environ trois décennies. Elles consistent à dégrader les molécules de colorants en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  au moyen de l'UV en présence de peroxyde d'hydrogène.

Ces POA regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photocatalytiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\cdot$ ) dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels. En plus des systèmes UV-peroxyde, UV-Ozone et du processus Photo-Fenton, qui a largement démontré leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques, la photocatalyse hétérogène a aussi émergé depuis quelques années.

## **I.5.2. Procédés physicochimiques**

### **I.5.2.1 La coagulation-floculation**

C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer des impuretés contenues dans l'eau grâce à la réaction d'émulsion. La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération. Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires. Il implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un sel métallique trivalent  $\text{Al(III)}$  ou  $\text{Fe(III)}$  qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de floccs. En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation. De manière générale et en premier lieu, un agent coagulant est ajouté et l'eau usée est soumise à certaines conditions de brassage. Ensuite un flocculant est ajouté pour permettre aux agrégats déjà formés par le coagulant, de s'élargir. L'intensité du brassage est habituellement faible lors du processus de floculation afin que les particules entrent en contact plus facilement. En augmentant la taille des particules, le procédé de floculation accroît le taux de captage des floccs lors du traitement de filtration.

Cependant, cette technique seule ne suffit pas toujours pour réduire la concentration des polluants jusqu'aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau, qu'il s'agisse des ions métalliques ou des colorants. De plus, parallèlement à une production de boue importante, le coût des adjuvants est relativement élevé. Par conséquent, pour évaluer le coût d'exploitation d'une installation de traitement d'eaux par coagulation-floculation-précipitation, il conviendrait également de prendre en compte le coût de traitement des boues et si nécessaire celui d'un post-traitement à la précipitation.

### I.5.2.2 Les techniques membranaires

La perm-sélectivité des membranes a été découverte dès le XVIII<sup>e</sup> siècle (Abbé Jean-Antoine Nollet, 1735). Cependant le développement industriel des techniques à membranes ne date que des années 1960 pour les dialyses et 1970 pour les techniques de solvo-transferts. On désigne par dialyse, l'opération consistant à faire traverser des membranes par un liquide, par diffusion afin d'en séparer les constituants. L'opération de solvo-transfert consiste, en revanche à faire traverser des membranes semi-perméables par un liquide, par convection forcée, afin d'épurer le solvant.

Ce sont les techniques de dialyse qui ont permis d'effectuer les premières séparations de composés dissous. Il était alors plus judicieux de laisser passer à travers la membrane une faible quantité de solutés plutôt que la grosse masse du solvant. Cette approche a donné lieu au développement de :

- ✓ l'hémodialyse qui désigne l'élimination des substances toxiques du sang à l'aide d'une membrane .
- ✓ l'électrodialyse qui consiste en une séparation à l'aide d'une succession de membranes alternativement échangeuse d'anions et de cations, souvent utilisée pour le dessalement des eaux saumâtres.

Après l'apparition et le développement des membranes asymétriques, les techniques de solvo-transfert (osmose inverse, microfiltration / ultrafiltration, nanofiltration) ont pu se développer de manière plus rapide que les techniques de dialyse. Une membrane asymétrique est une succession de couches de matériaux (de même nature ou différents) associés, possédant une structure asymétrique: une couche fine (d'épaisseur environ 50 $\mu$ m) supportée par une couche plus épaisse (>100 $\mu$ m).

La principale caractéristique des techniques de séparation membranaires est de mettre en oeuvre des systèmes polyphasés constitués par :

- ✓ le fluide à traiter ;
- ✓ le fluide traité (une solution à dépolluer, une eau à dessaler...);
- ✓ la membrane.

Ces systèmes en fonctionnement sont hors d'état d'équilibre et vont tendre spontanément vers un nouvel état d'équilibre. Cette évolution implique obligatoirement un transfert de matière et d'énergie au niveau de la surface de contact entre les deux phases, c'est à dire au niveau de l'interface, sous l'effet des contraintes imposées au système.

### **I.5.2.3. L'échange d'ions**

L'échange d'ions est le procédé par lequel des ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de la même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions).

Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocifs. Généralement, les résines sont employées en aval des procédés de précipitation ou d'électrolyse. Par conséquent, les concentrations des ions métalliques à l'entrée sont relativement faibles ( $< 500$  mg/L), les concentrations résiduelles atteintes sont de l'ordre de  $0.05$  à  $0.1$  mg/L. En pratique, l'échange d'ions permet par exemple l'adoucissement et la décarbonatation d'un effluent ou d'une eau naturelle, en éliminant les ions calcium et les carbonates.

Le procédé d'échange d'ions s'applique aussi bien aux effluents contenant des colorants et des ions métalliques.

Il a été montré que la performance des résines commerciales est parfois équivalente, voire inférieure à celle de certains adsorbants ligno-cellulosiques chimiquement modifiés, comme par exemple les écorces de riz modifiées par l'acide chlorhydrique ou par l'acide tartrique.

L'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH. En cas d'épuration d'effluent chargés en métaux nobles ou précieux, il peut être intéressant d'un point de vue financier de régénérer l'échangeur d'ions, tandis que la récupération des métaux lourds est liée directement à la protection de l'environnement. Par ailleurs, le traitement des effluents par échange d'ions et adsorption présente des caractéristiques communes. Ainsi, ces techniques sont parfois regroupées et désignées sous le vocable de « procédé de sorption ».

### **I.5.2.4 L'adsorption**

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement des eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages: elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur.

A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine de faibles concentrations. Ses principaux inconvénients résident dans la compétition pour l'adsorption entre molécules de tailles différents et le prix relativement élevé des matériaux. Les biosorbants sont pressentis pour jouer le rôle de substitut ou complément aux charbons actifs commerciaux.

## **I.6. Principaux avantages et inconvénients des procédés:**

### **I.6.1 Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques:**

Le tableau (I.5) résume les avantages et les inconvénients des traitements chimiques, dont le principal atout réside dans le faible coût de réalisation et d'entretien de la plupart des dispositifs. Cependant, l'approvisionnement régulier de certaines de ces installations en produits chimiques, tel que l'ozone ou leur production sur place peuvent rendre certaines d'entre elles difficilement accessibles. Du point de vue du coût, de la mise en œuvre, ainsi que des rendements obtenus, la chloration paraît particulièrement attractive. Mais la mise au point de nombreuses autres méthodes d'oxydation offre l'avantage de recueillir des effluents traités qui sont moins dangereux pour l'environnement et la santé humaine, tout en faisant preuve d'une efficacité comparable, voire supérieure. Globalement, dans le cadre du traitement d'effluents chargés en ions métalliques, les méthodes d'oxydation nécessitent le recours à des procédés additionnels, tant pour l'élimination des sous-produits que pour le traitement des boues .

**Tableau I.4:** Avantages et inconvénients des procédés chimiques

Procédé	Avantages	Inconvénients
<b>Précipitation</b>	Mise en œuvre relativement Faible	Production de boue importante
<b>Hypochlorite de sodium</b>	Elimination rapide des colorant ; coût très abordable ; manipulation simple	Production de sous-produits cancérigènes
<b>Ozone</b>	Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	Courte durée de vie ; produit relativement cher
<b>Peroxyde d'hydrogène</b>	Coût très abordable	Stabilité à l'eau pur, donc nécessité d'utiliser un catalyseur
<b>Réactif de Fenton</b>	Efficace pour l'élimination des colorants résistant à la biodégradation	Forte production de boue
<b>Electrochimie</b>	Elimination rapide et efficace des polluants métalliques et des colorants	Coût énergétique élevé
<b>Photochimie</b>	Elimination des colorants, sans production de boue	Investissement de base relativement élevé ; formation de sous-produits

### I.6.2 Principaux avantages et inconvénients des procédés physicochimiques

Le tableau (I.5) suivant résume les différentes méthodes physicochimiques de traitement contenant des ions métalliques et des colorants en milieu aqueux, ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients. Hormis la précipitation, les procédés physicochimiques sont d'une bonne efficacité, au vu des taux d'élimination des polluants rapportés. Cependant, qu'ils agisse des techniques membranaires, de l'échange d'ions ou de l'adsorption sur charbons actifs, tous nécessitent un investissement de base important, en plus des coûts d'exploitation et d'entretien.

En raison des contraintes liées à l'exploitation et la maintenance des installations de traitement des eaux, ces techniques d'épuration ont expérimentées. L'un des aspects de la stratégie élaborée consiste à produire localement du charbon actif à partir de déchets agricoles ligno- cellulosiques, pour le traitement d'effluents industries chargés en métaux lourds et /ou en colorants. En revanche, la disponibilité des biosorbants tels que les coquilles de noix du Brésil, l'enveloppe de café, les épluchures du grenadier, sont utilisées pour le traitement des effluents riches en colorants et en ions métalliques [16] .

**Tableau I.5:** Avantages et inconvénients des procédés physico-chimiques conventionnels

Procédé	Avantages	Inconvénients
<b>Coagulation-précipitation</b>	Coût très abordable ; mise en œuvre relativement simple	Production de boue importante ; faible sélectivité vis-à-vis des polluants
<b>Filtration membranaire</b>	Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques	Risque de colmatage et coût élevé ; production de boue concentrée
<b>Echange d'ions</b>	Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	Nécessité de régénérer la résine; coût des solvants de régénération élevé
<b>Adsorption</b>	Très efficace pour l'élimination des polluants métalliques et de colorants	Coût relativement élevé ; nécessité de régénérer l'adsorbant

### Conclusion:

Dans les différents domaines de l'industrie, l'élimination des métaux lourds est très importante comme les produits fabriqués pour la protection de l'environnement et la santé humaine et le milieu aquatique.

Et dans ce chapitre nous présentons les procédés chimiques et les procédés physicochimiques de l'élimination des métaux lourds rejetés par les industries. Et le tableau (I.6) qui suivant présenté l'efficacité des différentes techniques

**Tableau I.6:** Tableau présenté l'efficacité des différentes techniques

	<b>Mercure</b>	<b>Ar</b>	<b>Pb</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Cd</b>	<b>Cobalt</b>	<b>Vanadium</b>
<b>Pré-chloration</b>	Améliore l'élimination de tous les métaux lourds									
<b>Coagulation</b>	*	***	***	***	**	**	-		-	*
<b>Filtres à sable</b>	***	***	***	***	***		-	***	-	
<b>Échangeurs d'ions</b>	**	**	***	**	**		***	***	**	**
<b>Charbon actif</b>	***	***	**	**	**	**	**	**	**	**

Pas d'effet / \* : Peu d'effet / \*\* : Suffisant pour répondre aux normes en vigueur / \*\*\* : Excellent [16].

## II. Généralité sur l'adsorption

### II.1. Historique

Les phénomènes d'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785. La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre, pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. C'est au début du 20<sup>ème</sup> siècle que les techniques d'adsorption se sont développées, grâce aux connaissances scientifiques accumulées dans ce domaine.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [17].

### II.2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique ce phénomène qui consiste en, l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases.

solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide, le phénomène est général pour les surfaces. Selon Weber :

« tout solide est un adsorbant potentiel ».

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de matière de la phase aqueuse vers la surface solide à la quelle le composé organique ou minéral a tendance à se lier.

L'énergie de liaison est matérialisée par la chaleur d'adsorption propre au système considéré. La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat .

Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante, il y aura donc adsorption.

procédés d'adsorption sont employés généralement dans beaucoup de domaines comme :

La décoloration des jus sucrés.

- La séparation de composés chimiques.
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux.
- La dessiccation de produits organiques industriels.
- La teinturerie...etc [18,19,20] .

## II.2. Les différents types d'adsorption

La fixation d'un élément dissous dans l'eau sur la surface d'une particule solide met en jeu des mécanismes et des énergies bien différentes : liaison covalentes ,interaction électrostatique , force de VAN DER Waal

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite ce qui permet de définir deux types d'adsorption [21].

### II.2.1.L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Wan Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques kilojoules par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température

### II.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long Un lien chimique s'établit entre la substance adsorbée et l'adsorbant et qui résulte d'un transfert ou d'une mise en commun d'électrons entre les atomes de la surface d'adsorbant et les molécules de l'adsorbat. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ/Mol. Le processus est généralement irréversible, on ne peut donc pas récupérer la substance adsorbée sous sa forme initiale suite à une désorption. Etant donné que chimisorption nécessite une énergie d'activation, la chaleur favorise la vitesse du processus.

Cependant, du fait du principe de Le Chatelier – Van't Hoff, l'adsorption est quantitativement favorisée par une température faible car l'adsorption physique et chimique sont toutes deux exothermiques [22] .

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
<i>Types de liaison</i>	<i>Liaison de Van Der Waals</i>	<i>Liaison chimique</i>
<i>Température du Processus</i>	<i>Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât</i>	<i>Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât</i>
<i>Individualité des Molécules</i>	<i>L'individualité des molécules est conservée</i>	<i>Destruction de l'individualité des molécules</i>
<i>Désorption</i>	<i>Facile</i>	<i>Difficile</i>
<i>Cinétique</i>	<i>Rapide, indépendante de la température</i>	<i>Très lente</i>
<i>Chaleur d'adsorption</i>	<i>Inférieur à 10 kcal/mole</i>	<i>Supérieur à 10 kcal/mole</i>
<i>Energie mise en jeu</i>	<i>Faible</i>	<i>Elevée</i>
<i>Type de formation</i>	<i>Formation en multicouches et monocouches</i>	<i>Formation en monocouche</i>

**Tableau II.1:** Comparaison entre l'adsorption physique et L'adsorption chimique [22]

### II.3.Mécanisme et cinétique d'adsorption

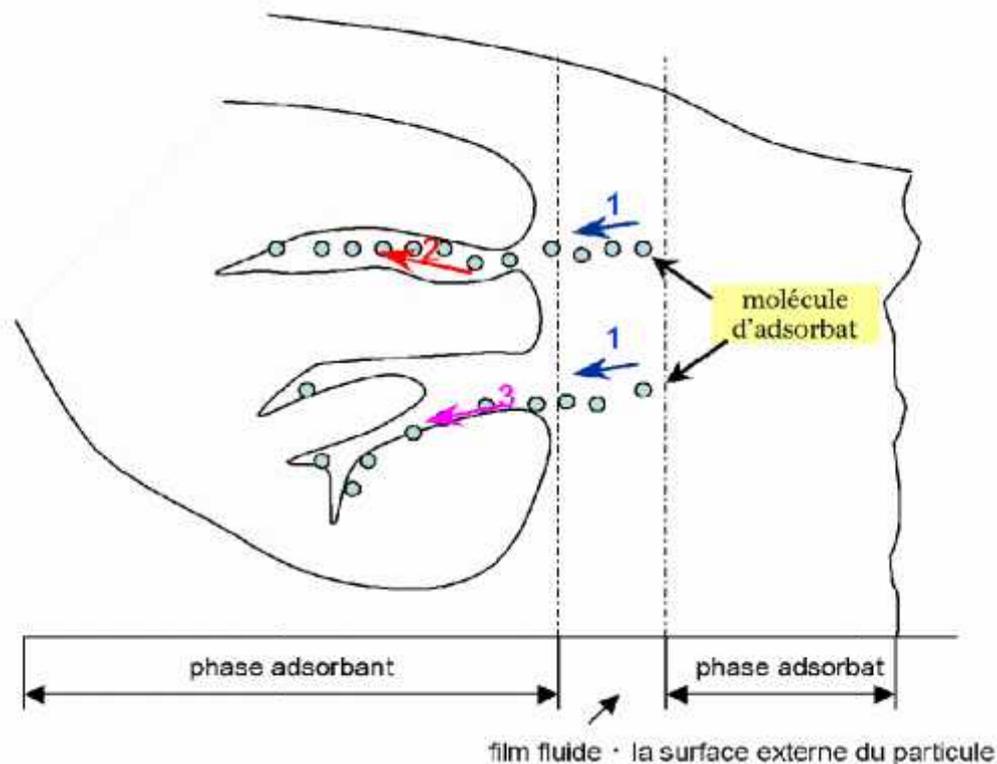
Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbât vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes Figure (N°01) dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

4- Adsorption proprement dite [23] .



**Figures II.1** : Mécanisme de transport de l'adsorbant au sein d'un grain

#### II.4.Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles ;
- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, solubilité et poids moléculaire ;
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : température et pH [23] .

dont voici les principaux facteurs est qui sont :

- 🌈 *Température* : l'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température.
- 🌈 *Concentration* : l'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toute fois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement.
- 🌈 Pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres

corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

✚ Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

✚ *Surface spécifique* : Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbât donné ; la molécule adsorbée doit la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [24].

## II.5. Equilibre d'adsorption

### II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Giles et al. ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide dans lesquels quatre types particuliers sont maintenant employés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées (Figure II.2).

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbât et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence de paliers sur les isothermes ;
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées [25].

#### II.5.1.1. Isothermes du type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec le charbon actif, mais dès qu'une surface de charbon actif est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption,

coopérative [26].

### II.5.1.2. Isothermes du type L

Les courbes de type L (dites de Langmuir) sont les plus fréquentes, Ce type indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles.

L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente, Ce comportement est rencontré dans le cas où du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat [25].

### II.5.1.3. Isothermes du type H

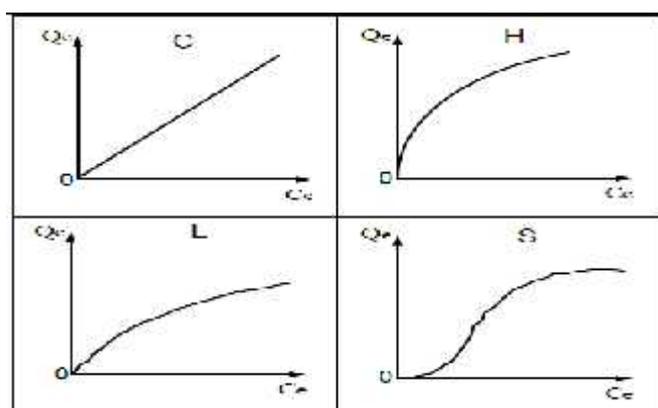
L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée (Figure 10c).

Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible [27].

### II.5.1.4. Isothermes du type C

Les courbes sont sous forme de ligne droite qui passe par l'origine (il y'a compétition entre le soluté et le solvant pour occuper les sites avec toujours le même partage). Ceci signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [25].

**Figures II.2 :** Classification des isothermes d'adsorption



## II.5.2. Modélisation des isothermes

### II.5.2.1. Les modèles de Freundlich

#### II.5.2.1.1. Le modèle simple de Freundlich

Les isothermes du type " L " ou type " H " sont les plus largement rencontrées.

D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) le premier modèle est empirique et est basé sur la relation, entre la quantité adsorbée  $q_e$  et la concentration dans la solution aqueuse du soluté  $C_e$  d'après la relation suivante :

$$\frac{Q}{m} = K C_e^{1/n}$$

$$Q = K C_e^{1/n}$$

où  $K$  ( $l \text{ kg}^{-1}$ ) et  $n$  (sans dimension) étant deux constantes ( $n < 1$ ).

$K$  est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale, et  $n$  est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (16) en  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permettent de déterminer  $K$  et  $n$  [28].

$C_e$  : concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre ( $\text{mg/l}$ )

$K, n$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'adsorbat et du charbon concerne

La linéarisation de cette équation donne :

$$\ln q_e = \ln k + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$$

C'est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K$  [29]

#### II.5.2.1.2. Le modèle modifié de Freundlich pour l'adsorption compétitive

Il est connu que l'adsorption est sujette à une compétition entre plusieurs espèces. Afin de tenir compte du phénomène de compétitivité, de nombreux modèles modifiés de Freundlich ont été établis, souvent empiriques, sans aucune base physique ; par exemple plusieurs isothermes modifiées de Freundlich (Fritz et Schundler, 1981; Sheindorf *et al.*, 1981) généralisent l'équation de Freundlich pour  $m$  espèces compétitives

d'après l'équation suivante :

$$q = K_i C_i \left( \sum_{j=0}^m a C_j \right)^{n-1}$$

### II.5.2.2. Le modèle de Langmuir

Etabli en 1918, ce modèle d'adsorption en monocouche qui est basé sur les hypothèses suivantes :

- La molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site ne peut fixer qu'une molécule.
- L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules)

Lisotherme repose sur l'équation empirique suivante :

$$q = \frac{x}{m} = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

on peut exploiter cette loi sous la forme linéaire :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m}$$

$\frac{x}{m}$  : Quantité de solution adsorbée (x) par unité de masse (m) adsorbante

q : capacité ultime d'adsorption

b : la constante d'équilibre

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le

fait que les paramètres  $q_m$  et  $K$  qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de  $K$  est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la

valeur de  $Q_m$  exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle : l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface [28,30] .

### II.5.2.3.Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln(K_T \cdot C_e)$$

$q_e$  : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g),

$C_e$ : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l),

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

$T$  : température absolue (K),

$b_T$  : variation de l'énergie d'adsorption ( $J \cdot mol^{-1} \cdot g \cdot mg^{-1}$ ),

$K_T$  : constante d'équilibre ( $L \cdot mg^{-1}$ ) [32].

### II.6.Cinétique d'adsorption :

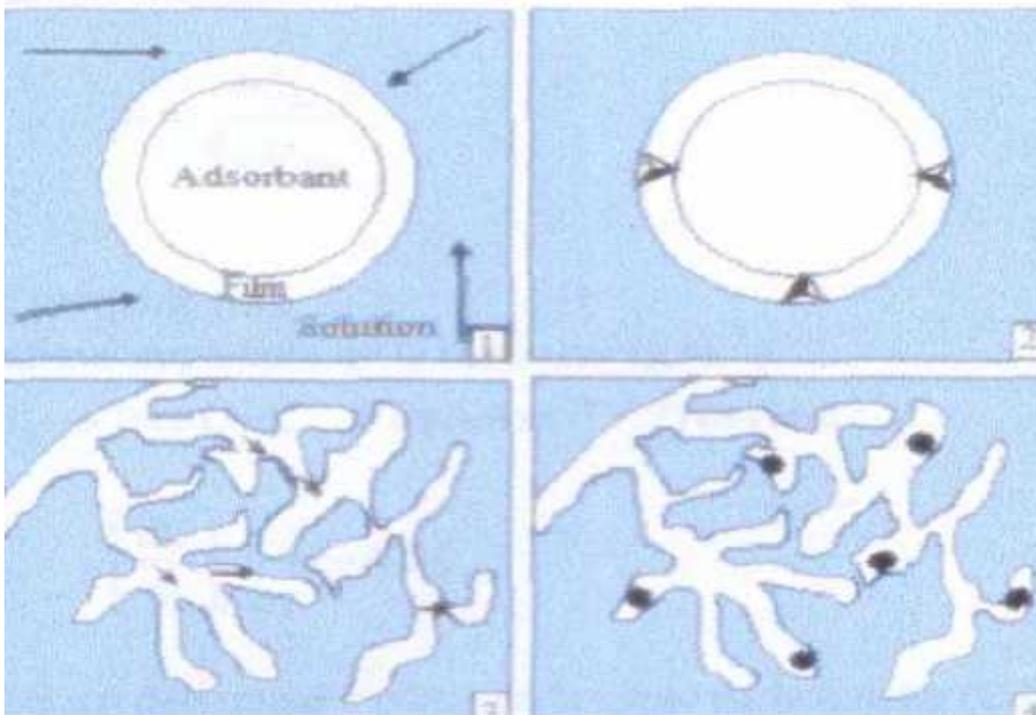
L'équilibre d'adsorption dépend surtout de la vitesse de transfert. Cette vitesse d'échange dépend des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposées au transfert). On admet que ce sont les étapes de transfert de matière externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption. Cette vitesse globale est régie par :

- ❖ Les conditions de transfert de matière liée à la turbulence.

- ❖ La concentration du soluté,
- ❖ La surface offerte et qui est liée à la quantité d'adsorbant et à sa surface spécifique.

L'étude cinétique a donc une grande importance pour définir l'efficacité d'un procédé. Lors de réaction fluide-solide, plusieurs étapes déterminent séquentiellement la vitesse de la réaction. Quatre étapes peuvent être citées et appliquées à la récupération du fer et du plomb comme le montre la (figure II.3).

- Etape 1. Transfert du métal de la masse du fluide vers le film entourant la surface de la particule de biomasse,
- Etape 2. Transfert du métal du film vers la surface de la particule,
- Etape 3. Transfert du métal de la surface de la particule vers les sites à l'intérieur de la particule,
- Etape 4. Fixation de l'ion métallique sur les sites activés par des mécanismes de complexation, d'adsorption et de précipitation [17].



**Figures II.3:** Représentation des étapes de bio sorption [17]

Généralement, la deuxième étape décrit la résistance de transfert de matière à travers le film. La troisième étape est relative au modèle de la diffusion intra particulaire. La première et la quatrième étape sont des étapes généralement rapides.

L'équilibre d'adsorption d'un mélange liquide dépend surtout de la vitesse de transfert, cette dernière dépend des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposée au transfert) donc ce sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption qui est régie par :

- Les conditions de transfert de matière liées à la turbulence ;
- La concentration du soluté adsorbable ;
- La surface offerte et qui est liée à la quantité d'adsorption et à sa surface spécifique .

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation ( $q_t$ ) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants. Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption ( $K_V$ ) est donnée par la relation suivante:

$$\log(q_e - q_t)/q_e = -K_v \cdot t/2,3$$

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse  $K'$  est donnée par la relation suivante [31] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{K' \cdot q_e^2}{2} + \frac{t}{q_e}$$

## II.7. Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif fait partie d'une gamme de substance présentant une très grande porosité et une surface spécifique importante de l'ordre de 500 à 1500 m<sup>2</sup> par gramme de charbon. Ces qualités confèrent au charbon actif un grand pouvoir d'adsorption. Ce processus physico chimique est utilisé dans les filières d'eau pour fixer les substances difficile à éliminer par un traitement classique et pour éliminer les métaux lourds et substances humiques (responsable de la couleur), les goûts, les odeurs,

ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables, Les composés retenus sont les adsorbats et le charbon actif est l'adsorbant [34] .

Dans le traitement des eaux, on utilise presque exclusivement le charbon activé comme adsorbant. Le charbon actif élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les faisant s'accumuler à sa surface [33].

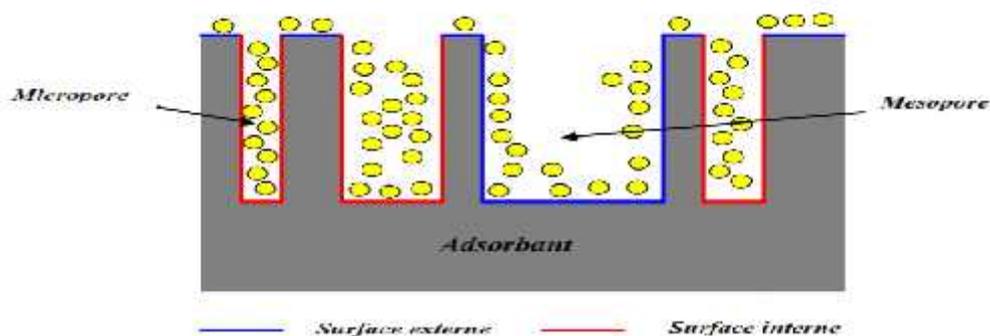
## II.8. Les charbons actifs :

Comme signalé dans l'introduction, le charbon actif est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle la Figure II.4 présente la Structure du charbon actif . C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignite, et en général tout composé organique, suivi d'une oxydation à haute température par le dioxyde de carbone ou par la vapeur

d'eau (un mode de préparation alternatif, par activation chimique, existe également) [33] .



**Figures II.4 :** Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique



**Figures II.5 :** représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif

## II.9. Différentes formes du charbon actif:

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont :

### II.9.1. Le charbon actif extrudé :

Le charbon actif extrudé comme présentée dans Figures II.6 est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8mm à 5mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse a cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [35] .



**Figures II.6 :** CA extrudé

### II.9.2. Le charbon actif en poudre (CAP):

Les charbons actifs en poudre comme présentée dans la Figures II.7 présentent une granulométrie inférieure à 100 $\mu$ m avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu$ m. Ils ont une large surface externe et faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [36].



**Figures II.7 :** CAP

### II.9.3. Le charbon actif en grain (CAG):

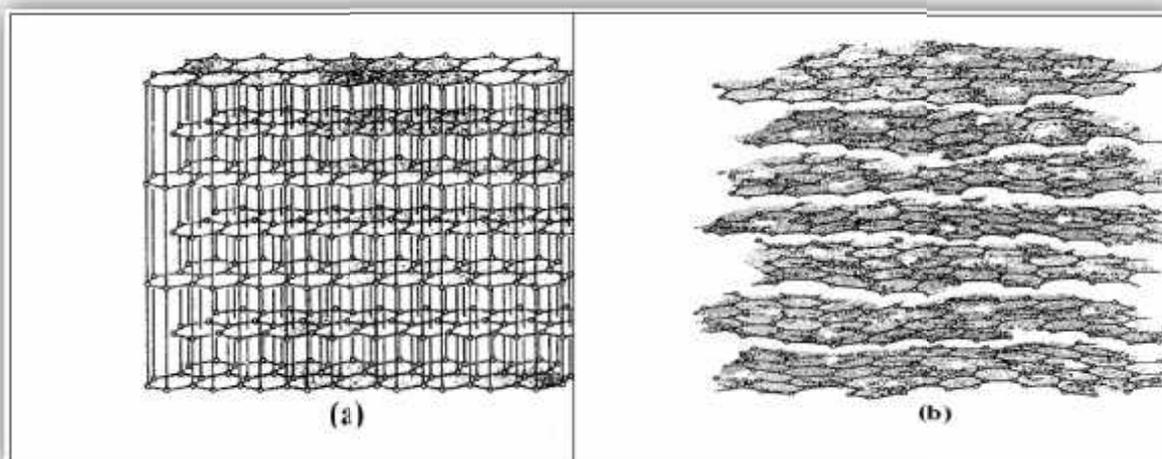
La forme charbons actifs granulaire comme présentée dans la Figures II.8 est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [36].



**Figures II.8 :** CAG

## II.10. Structure du charbon actif :

comme présentée dans la Figures II.9 comparaison entre la Structure cristalline de charbon actif et graphite [37]



**Figures II.9 :** Structure cristalline: (a) graphite ; (b) charbon actif

### II.10.1. Texture du charbon actif

il ya différent type de pore de charbon actif comme présentée dans le tableau II.2

Types de Pores	Rayon moyen	Rayon maximal	Volume ml/g	Surface m <sup>2</sup> /g
<b>Macropores</b>	>500 –1000 Å	20000 Å	0,5 à 2	0,5 à 2
<b>Mésopores</b>	18-20 à 500- 1000 Å	1000 Å	0,02 à 0,1	25 à 75 (5 %)
<b>Micropores</b>	< 18 à 20 Å	20 Å	0,15 à 0,5	475 à 1425 (95 %)

**Tableau II.2 :** Texture du charbon actif

## II.11. Caractéristiques des charbons actifs :

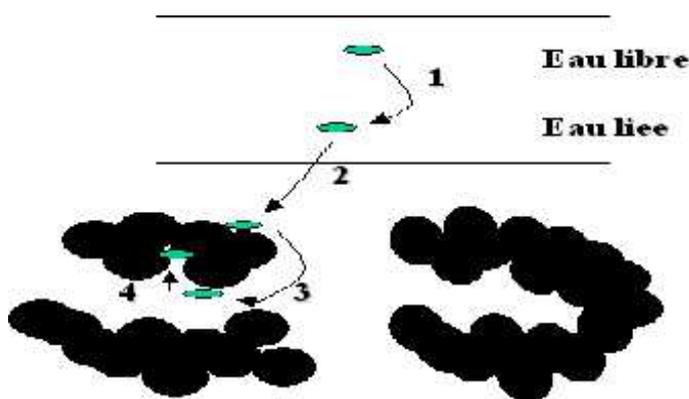
Dans notre étude, nous avons testé deux types de charbon actif, un charbon actif en poudre et un charbon actif en grains dont les principales caractéristiques sont présentées dans le tableau II.3 [35].

Charbon actif	Produit utilisé	pH	Granulométrie	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
<b>Grains (CAG)</b>	DARCO, produit Aldrich	Acide	0,3-0,5(mm)	550
<b>Poudre (CAP)</b>	laboratoire de chimie Riedel –de	---	20 (nm) Mésoporeux	658

**Tableau II.3 :** Caractéristiques des charbons actifs testés [35].

### II.12.Cinétique et processus d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbant vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif dénommé adsorbant. La figure II.10 présente les quatre étapes du processus d'adsorption



**Figures II.10:** Transfert du soluté lors de son adsorption sur charbon activé.

### II.13.Utilisations du charbon actif

Les domaines d'application des charbons actifs sont nombreux et variés :

#### II.13.1Médecine

- Chélateur dans un grand nombre d'intoxications,
- Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol total et en particulier du taux des LDL.
- anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées.

- Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences.
- Dans les cas de gastro-entérites, de gastralgies et dans les états d'infection de l'intestin accompagnés de constipation.

### II.13.2 Agroalimentaire

- domaine des eaux et autres liquides alimentaires tels que les boissons gazeuses
- Décoloration des édulcorants (glucose, saccharose), des acides organiques issus de procédés fermentaires, des acides aminés et des vitamines.
- Purification des huiles végétales et animales,
- Abattement de toxines dans les jus de fruits.
- Détachage des vins blancs, comme le Champagne produit à partir de raisin noir.
- Décoloration du sucre.

### II.13.3. Industrie chimique

Le charbon actif est d'un très grand intérêt industriel vu son utilisation pour la gestion et le contrôle des déchets polluants aqueux et gazeux.

Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nanomètres (nm) tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures

- Stockage de l'hydrogène (nano-fibres de charbon actif ou de dérivés du charbon),
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés (platine ou nickel sur charbon actif),
- Traitement des eaux par charbon actif
- Elimination des hydrocarbures dans l'eau,
- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif),
- Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare),
- Traitement des effluents liquides,
- Traitements des gaz (Composés Organiques Volatils COV) [36] .

## II.14. La coagulation-floculation

### II.14.1. Définition

La coagulation-floculation est un procédé physico-chimique visant la déstabilisation et l'agglomération des particules colloïdales présente dans l'eau. Le procédé de coagulation floculation consiste à ajouter à l'eau un électrolyte permettant de transformer la suspension colloïdale en des particules plus importantes et aptes à sédimenter. Cette transformation est le résultat de deux actions distinctes :

∩ La déstabilisation des particules par neutralisation de leurs charges électriques, connue sous le nom de « coagulation ».

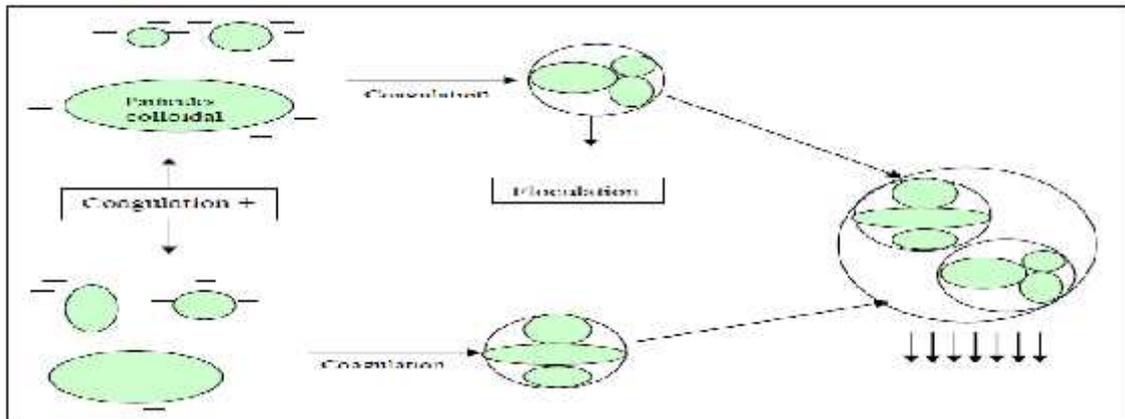
∩ La formation de flocons, dépendante du transport et de la mise en contact des particules déstabilisées constitue « la floculation » [38,39] .

### II.14.2. But de la coagulation – floculation

La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. En pratique, ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion de produits chimiques

La floculation a pour but de favoriser à l'aide d'un mélange lent les contacts entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un floc qu'on pourra facilement éliminer par décantation.

Donc, L'opération de coagulation-floculation a pour but la croissance des particules (qui sont essentiellement colloïdales) par déstabilisation des particules en suspension puis formation de flocons par absorption et agrégation la Figures II.11 présenté le procédé de coagulation – floculation les flocons ainsi formés seront décantés et filtrés par la suite [40] :



Figures II.11: le procédé de coagulation -floculation

### II.14.3.Mécanisme de la coagulation

Le principal de la coagulation est de déstabiliser ces particules, on peut obtenir cette déstabilisation par :

#### II.14.3.1.Compression de la couche diffuse

Lorsqu'on rapproche deux particules colloïdales semblables, et leurs couches diffuses interagissent et génèrent une force de répulsion, Pour vaincre cette force on ajoute un électrolyte qui va créer, au sein de l'eau une force ionique plus élevée qui va contribuer à faire diminuer l'épaisseur de la double couche présentée dans la Figures II.12.

Lorsque l'épaisseur diminue, les particules peuvent se rapprocher d'avantage et les forces d'attraction de Van der Waals vont être supérieures aux forces électrostatiques ce qui va favoriser l'agrégation des particules .

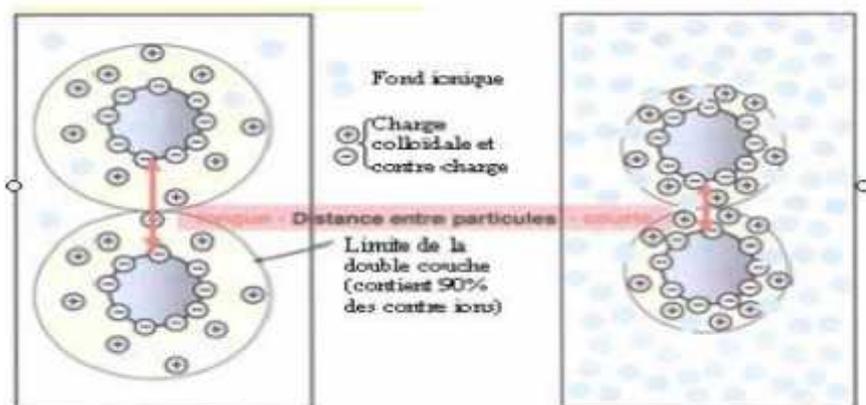


Figure III.12 : Représentation schématique de la compression de la couche

### II.14.3.2. Adsorption et neutralisation des charges

Ce mécanisme repose sur l'ajout suffisant de cations afin de neutraliser la charge négative des particules stables par adsorption des cations sur leur surface. Par contre, la surdose de coagulant, source de cations, peut résulter en une adsorption trop importante de cations et inverser la charge des particules qui devient alors positive. Les particules seraient ainsi restabilisées. La figure III.13 représente ce mécanisme.

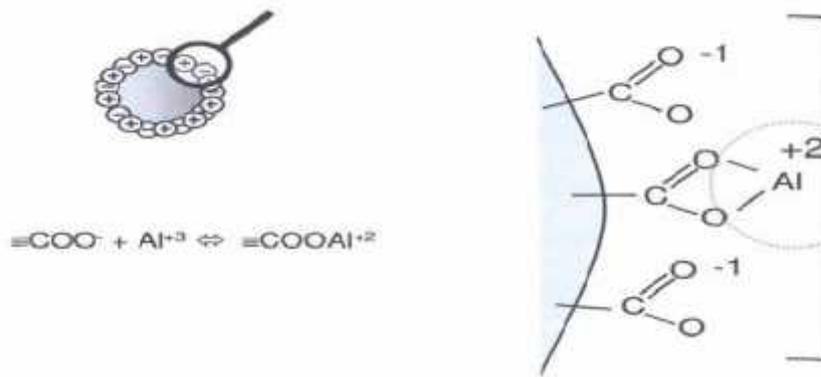
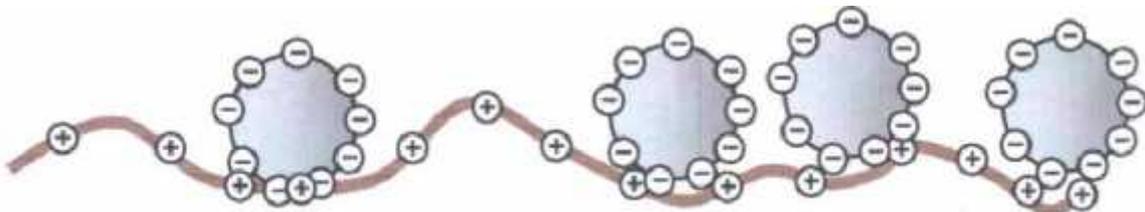


Figure III.13 : Représentation schématique de neutralisation des charges.

### II.14.3.3. Emprisonnement des particules dans un précipité

Lorsque des quantités suffisantes de coagulant comme le  $Al_2(SO_4)_3$ , ou le  $FeCl_3$ , sont ajoutées, ils forment un précipité possédant généralement une charge positive. Le pH de l'eau doit se situer dans une plage où la solubilité des sels est minimale. Le précipité formé, appelé floc, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation. La figure III.14 montre ce mécanisme.



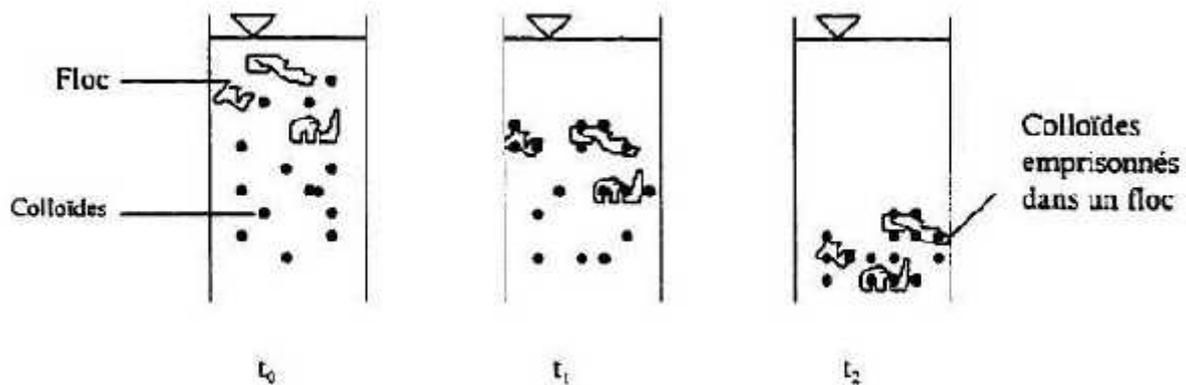


Figure III.14 : Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation

#### II.14.3.4. Adsorption et pontage

L'utilisation de polymères synthétiques ou naturels comme agents déstabilisants dans le traitement des eaux, a montré que l'on obtenait des résultats très encourageants. Ce phénomène par fois inexplicable à l'aide de la théorie de la double couche peut être expliqué par l'adsorption et le pontage. En effet, il peut se produire l'adsorption de molécules de polymères sur la particule qui conduit à une modification de son état de surface du point de vue des charges entraînant ainsi une variation du potentiel Zêta.

Par ailleurs le pontage, découle du fait que les molécules de polymères, très longues, contiennent des groupements généralement polaire chimique qui peuvent s'adsorber sur des particules colloïdales. La molécule de polymère peut ainsi se fixer sur une particule colloïdale à une de ces extrémités, alors que les autres sites sont libres pour « piéger » d'autres particules. On dit que les molécules de polymères forment des « ponts » entre les particules colloïdales, la figure III.15 décrit le processus. Il peut y avoir aussi restabilisation de la suspension, imputable à une concentration excessive de polymère [38].

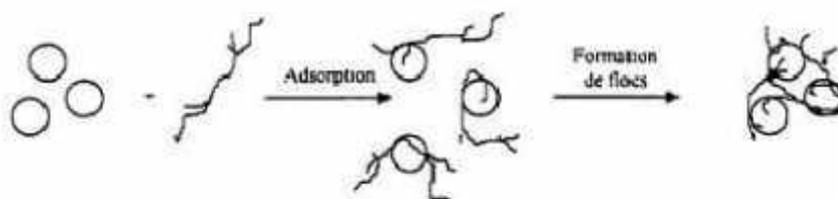


Figure III.15 : Adsorption et pontage à l'aide de polymères

**II.14.4.Réactifs utilisés en coagulation**

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules et produire des floes sont :

- le sulfate d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{ H}_2\text{O}$
- l'aluminate de sodium  $\text{NaAlO}_2$
- le chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$
- le sulfate ferrique  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 9 \text{ H}_2\text{O}$
- le sulfate ferreux  $\text{FeSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$  [41] .

### III.1.Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier les effets des paramètres physico-chimiques tels que la concentration initiale du métal (zinc), la masse de l'adsorbant (charbon actif poudre), le pH de la solution, et différent vitesse d'agitation et la cinétique de l'adsorption du métal (zinc). L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux les cinétiques et des isothermes de l'adsorption permet de préciser la validité sur tout les limites d'application des modèles, afin de générer une base de données de l'adsorption en termes de vitesse et de capacités de l'adsorption. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de l'adsorption du métal (zinc) par charbon actif en poudre.

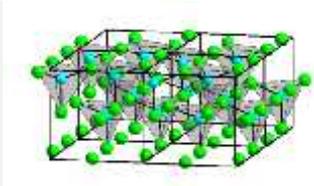
### III.2.Caractérisation du charbon actif

Pour la réalisation des essais des l'élimination du zinc, nous avons utilisé un charbon actif en poudre (Riddell de Haen) de granulométrie 20  $\mu\text{m}$  et de surface spécifique égale à 658  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

### III.3.Paramètres physico-chimiques du Zinc

Le choix étudié répond aux critères résumés dans le tableau suivant :

**Tableau III.1** : Caractéristiques physico-chimiques du chlorure Zinc

Caractéristique	Résultats
Structure	
Formule brute	$\text{ZnCl}_2$
Masse Molaire	136,29 g/mol
Solubilité dans l'eau	Très élevée
T° fusion	290 °C
T° ébullition	732 °C

### III.4. Matériels et méthodes :

#### III.4.1. Matériels

##### III.4.1.1. Les matériels utilisés

Le dispositif expérimental est constitué de :

1. Un agitateur (Jar teste) ;
2. Un thermomètre pour mesurer la température ;
3. Spectrophotomètre à absorption atomique type chimatzu 6200 ;
4. pH-mètre model NAHITA 903 ;
5. Balance analytique.
6. Conductivité mètre.

##### III.4.1.2. Les produits utilisés

1. Chlorure de zinc  $ZnCl_2$
2. Chlorure de sodium  $NaCl$  ;
3. Charbon actif en poudre
4. Hydroxyde de sodium ( $NaOH$ ) :  $M = 40$  g/mole,  $C = 1N$  ;
5. Chlorhydrique ( $HCl$ ):  $M = 36.45$  g /mole,  $C = 1N$ .

#### III.4.2. Les Méthodes

##### III.4.2.1. Préparation des solutions du zinc

Les solutions du  $ZnCl_2$  ont été préparées en utilisant l'eau distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, nous avons préparé dans une fiole des volumes importants (**1L**) de solution mère de  $ZnCl_2$  de concentration ( **$1g.L^{-1}$** ) et de Chlorure de sodium ( $NaCl$ ) à une concentration de ( **$3g.L^{-1}$** ).

Les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir d'une solution mère.

### III. 4.2.2. Procédure de l'adsorption

L'étude de la cinétique de l'adsorption du Zinc par le charbon actif est réalisée dans un bécher contenant la solution de ( $ZnCl_2 + NaCl$ ) est ajoutée dans la suspension de solide ; cette dernière est mélangée continuellement avec un agitateur (Jar teste) présenté dans la Figure III.1, et pour déterminer l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre à absorption atomique de type chematzu 6200 pour déterminer le résiduel de Zinc , jusqu'à point de saturation de l'adsorbant et le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre est de 2 heures.



**Figure III.1.**Agitateurs (Jar teste).

#### 1.Agitateurs (Jar teste)

La détermination de ces grandeurs en laboratoire est réalisée par ce qu'on appelle le jar test. Il consiste en une rangée de béchers alignés sous un appareillage permettant de tous les agiter à la même vitesse. Les différents béchers ont reçu une dose différente de réactifs et à la fin de l'expérimentation, on détermine quels sont les couples quantités de réactifs / vitesse et temps d'agitation qui permettent d'obtenir l'eau la plus limpide, les floccs les plus gros et les mieux décantés. Concernant les vitesses d'agitation, la seule certitude est que la coagulation nécessite une vitesse d'agitation plutôt rapide (afin de bien mélanger l'eau et que les colloïdes et les cations métalliques se rencontrent et se neutralisent) et que la floculation - quant à elle - nécessite ,une vitesse relativement lente, (afin de favoriser la rencontre et l'agrégation , des colloïdes mais sans détruire les floccs déjà formés).

### III.4.2.3.Méthode d'analyse

Le Zinc employé présente la propriété, du fait de sa couleur apparente, d'absorber sélectivement certaines radiations du spectre de la lumière blanche. Cette propriété est utilisée pour mesurer la concentration du Zinc dans l'eau. Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons. Le Zinc est dosé par Spectrophotomètre à absorption atomique à l'aide d'un appareil chumatzu 6200 le Zinc est dosé à une longueur d'onde équivalente à 313,9 nm.

#### 1. Spectrophotomètre à absorption atomique type chematzu 6200

Lorsqu'une solution est pulvérisée dans une flamme, l'eau s'évapore, les sels et leurs produits de décomposition sont dissociés à l'état d'atome ou de radicaux. Ceux-ci sont excités par l'énergie thermique de la flamme (air/ acétylène) leur permettent ainsi d'absorber à une certaine longueur d'onde un quantum d'énergie lié à la concentration de l'élément considéré Le zinc est dosé à une longueur d'onde équivalente à 313,9 nm, la Figure III.2 présenté appareille



**Figure III.2:** Spectrophotomètre à absorption atomique

La courbe d'étalonnage est établie pour une gamme de concentration allant de 11.5 à 94 mg/L de Zn. La droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance présenté sur la (Figure III.3).

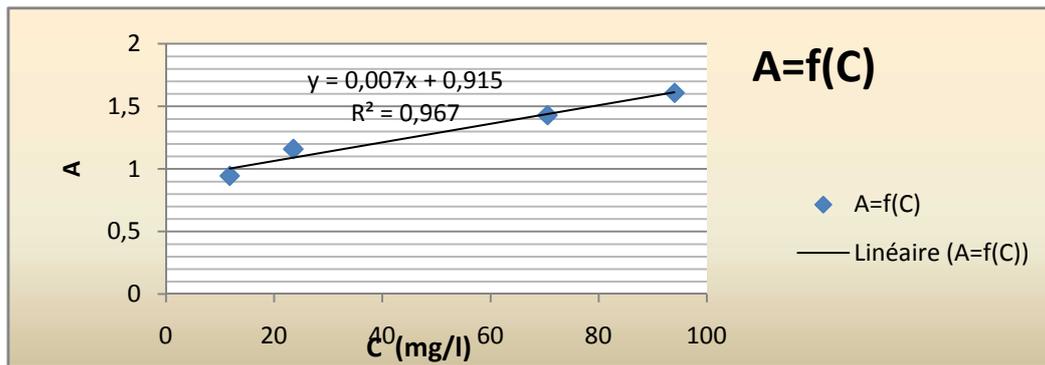


Figure III.3: Courbe d'étalonnage du zinc.

### III.5. Optimisation de l'adsorption du $Zn^{2+}$ sur charbon actif

#### III.5.1. Protocole de réalisation des expériences d'adsorption

Dans une expérience d'adsorption en mode batch, une quantité déterminée d'adsorbant (charbon actif) est mise en contact, sous agitation de différentes vitesses avec une solution synthétique de zinc de volume et de concentration connue.

Après un temps de contact 2 heures suffisant pour atteindre l'équilibre, le pH final de la suspension est éventuellement mesuré, celle-ci est ensuite filtrée à l'aide d'un filtre de  $0,45\mu m$ . La solution métallique recueillie est ensuite dosée pour déterminer la concentration résiduelle en ion métallique.

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau adsorbant, notée  $q_e$  et exprimée en mg de métal/g d'adsorbant ; ou encore par la détermination du taux d'élimination du métal, noté  $E$  et exprimé en pourcentage.

$q_e$  est défini par la formule suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m}$$

Pour le taux d'élimination, il est défini par

$$E\% = 100 * \frac{(C_0 - C_e)}{C_0}$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale en ion métallique dans la solution (mg/l).

$C_e$  : Concentration résiduelle en ion métallique relevée à l'équilibre (mg/l).

$m$  : masse d'adsorbant introduite en solution

(g)  $V$  : volume de la solution métallique (l)

### III.5.2.la cinétique d'adsorption

Pour étudier les cinétiques d'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  sur le charbon actif, à un volume de 250 ml de solution métallique à différentes concentrations de  $ZnCl_2$  mg/L est 3g/l NaCl est mis en contact avec une quantité précise d'adsorbant à raison de 1g/l, et des intervalles de temps allant de 0 à 120 minutes avec une vitesse d'agitation ( $v=50-150-250$  tr/min).

Au bout de chaque test, la concentration résiduelle de l'ion métallique ainsi que le pH final de la solution sont mesurés à fin de suivre l'évolution dans le temps.

Pour mieux caractériser puis comparer l'efficacité de l'adsorbant étudié, la modélisation de la cinétique d'adsorption de l'ion métallique sur les support est réalisée.

#### III.5.2.1.Effet de la concentration initiale en ion métallique sur l'adsorption

Pour chaque ion métallique des solutions de concentrations allant de 11.25 à 94.5 mg/l sont préparées, puis mises chacune en contact avec l'adsorbant (charbon actif) à la concentration de 1g/l pendant 2 heures, pH=6.25.

À la fin de l'adsorption, les concentrations à l'équilibre sont déterminées.

#### III.5.2.2.Effet du pH initiale sur l'adsorption

L'influence du pH sur l'adsorption a été fait dans des milieux de pH différents (3,4,6,7,9,12), en ajustant les solutions aux valeurs désirées, par HCl (1N) et NaOH (1N),

tout en gardant constantes les concentrations de zinc dans les conditions suivantes : une charge initiale de Zn de 23.5mg/l, une concentration en adsorbant de 1 g/l et un temps de contact de 2 heures.

### **III.5.2.3.Effet de la masse d'adsorbant "charbon actif" sur l'adsorption**

L'influence de la concentration en adsorbant sur le taux d'élimination du zinc a été étudiée en mettant en contact chaque solution de 23.5 mg/l en ion métallique avec des concentrations allant de 0.1 à 3 g/l en adsorbant (charbon actif) et vitesse d'agitation de 150tour/min et un temps de contact de 2 heures.

Les données d'équilibre issues de ces tests (capacités d'adsorption) serviront aussi pour l'étude et la modélisation des isothermes d'adsorption.

### **III.6.Coagulation et floculation :**

La coagulation -floculation est un procédé qui permet d'éliminer les particules en suspension non décantables, Comme son nom l'indique, ce procédé de coagulation -floculation s'effectue en deux étapes, la coagulation qui s'accomplit à grande vitesse d'agitation ( environ 200 rpm) et en quelques minutes( 3 minutes), puis la floculation à faible vitesse d'agitation (environ 60 rpm) et en 20 minutes.

Ces deux étapes permettent la déstabilisation de la suspension particulaire et la formation de floccs dont la taille détermine la vitesse de décantation.

Ces expériences d'optimisation sont faites sur les échantillons de différentes granulométries et le charbon actif et deux paramètres sont étudiés dans cette optimisation, à savoir : la dose du sulfate d'aluminium (allant de 0,25 à 0.75 g/l), et

le pH= 6.

Dans les expériences qui suivent, chaque test de coagulation-floculation est fait de la manière suivante :

- 1- Préparer six échantillons d'une solution métallique de 23.5 mg/l et de pH =6 ;

- 2- Mettre la quantité adéquate en solution du sulfate d'aluminium (allant de 0,25 à 0.75 g/l) dans tout le volume d'essai.
- 3- Agitation rapide à 200 rpm, suivi de l'agitation pendant 3min (c'est l'étape de coagulation).
- 4- Réduction de la vitesse d'agitation à 60 rpm durant 20 min (c'est l'étape de floculation).
- 5- Arrêt de l'agitation et le temps de la décantation environ 120 minutes afin d'analyser la concentration résiduelle de ion métallique.

### III.7.Couplage : coagulation -floculation et l'adsorption du $Zn^{2+}$

Pour visualiser l'efficacité de la coagulation -floculation et l'adsorption à éliminer les métaux lourds, nous avons réalisés le couplage de coagulation- floculation et l'adsorption, tout en minimisant le temps de l'adsorption et le temps de décantation à 30 minutes, le protocole suivi étant le suivant :

- 1- Préparer une solution métallique ( $ZnCl_2$ ) de 23.5 mg/l et de pH 6 ;
- 2- Mettre la quantité adéquate en solution du sulfate d'aluminium tout en maintenant l'agitation (200 rpm) pendant 3min
- 3- Réduire l'agitation à (60 rpm) pour la floculation, pendant 20 min.
- 4- Ajouter 1g/l l'adsorbant (charbon actif). Et on fait l'agitation de 150 rpm pendant 30 minutes (étape d'adsorption);
- 5- Arrêter l'agitation
- 6- Au bout de 30 min, un prélèvement en surface suivi d'une filtration sont aussi faits afin d'analyser la concentration résiduelle en ion métallique.



## **Conclusion générale**

Dans la présente étude de l'adsorption des cations Zn (II) polluants d'une eau salée sur charbon actif, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- L'augmentation de la concentration initial du (Zn II) entraîne une augmentation de la le taux d'adsorption.
- L'étude de l'effet du pH et celui de la masse en adsorbant a donné comme résultats un pH optimal de 6 et une dose optimale d'adsorbant de 1 g/L pour une efficacité de 51%.
- L'étude de l'effet de la température montre que le procès d'adsorption du zinc par charbon actif est exothermique.
- Le rendement d'élimination augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation.
- L'étude de l'effet du couplage coagulation -floculation suivi par adsorption donne un bon rendement (44%), par rapport à l'adsorption seul (41%).
- Les isothermes d'adsorption du Zn (II) sur charbon actif en poudre sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir.
- La modélisation de la cinétique a démontré sa conformité au modèle cinétique de second ordre, Donc le charbon actif étudié peut jouer le rôle important dans l'adsorption des cations métalliques existants dans les eaux saumâtres contaminées, reste que des études de faisabilité avec des effluents réels doivent être orientées pour une application industrielle.

- [1] [[http://www.dictionnaire-environnement.com/eau\\_saumatre\\_ID1367.html](http://www.dictionnaire-environnement.com/eau_saumatre_ID1367.html)]  
Le 28/04/2015 21 :07
- [2] [<http://www.aquabase.org/articles/html.php3/aquarium-eau-saumatre=94.html>]  
Le 28/04/2015 22 :20
- [3] Saouli H., Etude de l'influence de paramètres opératoires sur le rendement de rétention de métaux lourds sur des phosphates de calcium , mémoire de magistère, univercité Mouloud Mammeri tizi-ouzou ,2012
- [4] <http://www.aide.be/accueil/epuration/la-pollution-des-eaux> Le 15/04/2015 14:50
- [5]<http://www.lyc-ferry-conflans.ac-versailles.fr/Disciplines/SVT/MISVT/2nde3-09-10/Th6-DD/Site-Laura-Chahrazed/2definition-pollution.html> Le 07/04/2015 09 :30
- [6] <http://www.chanvre-info.ch/info/ft/Metaux-lourds-dans-l-environnement.html> Le 02/03/2015 18:25
- [7][http://www.tmt15.com/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/TMT15/de/Evonik\\_TMT15\\_fr.pdf](http://www.tmt15.com/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/TMT15/de/Evonik_TMT15_fr.pdf)
- [8] Anfosi S.,les metaux lourds, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne Axe " Génie des Procédés", centre SPIN , 1997
- [9] Sedira N., Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes , mémoire de magistère, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2013
- [10] <http://www.fao.org/docrep/005/v3640f/v3640f04.htm> le 01/03/2015 21:30
- [11] Ghali S., étude de la carbonisation d'un précurseur végétal les noyaux d'olives utilisation dans le traitement des eaux , mémoire de magistère, l'université du 20 août 1955 – SKIKDA , 2008
- [12] Khalfaoui A, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane , mémoire de magistère, l'université mentouri constantine, 2012

- [13] Kadouche S. , Utilisation des biomateriaux dans le traitement des eaux, these de doctorat , Université mouloud mammeri tizi ouzou, 21 janvier 2013
- [14] Chikhi k. , Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia , memoire master academique, Université kasdi merbah ourgla,19 / 06 / 2013
- [15] ARRIS S, Etude Expérimentale de l' Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales , these doctorat, ministere de l'enseignement supeieur et de la recherche scientifique, 2008
- [16] GUPTA V. K., SUHAS, "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review", Journal of Environnemental Management, vol. 90, n° 8 pp. 2313-2342 (2009).
- [17] Daoud T. , Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces rimosus », Ecole nationale polytechnique departement de genie chimique - HARRACH, ALGER , juin 2007
- [18] Nachada K., Elimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif en présence des acides aminés, mémoire de master, université mouhamed khider- biskra, (2012)
- [19] Aksas H., Etude cinetique et thermodynamique de l'adsorption des metaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, these doctorat , université M'hamed bougara-boumerdes, 2013
- [20] Babakhouya N., Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, mémoire de magistère, Université M'hamed bougara Boumerd-boumerdes , Année universitaire 2009-2010
- [21] Seghairi N., Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur la bentonite, mémoire de magistère , Université Mohamed Khider biskra , 2006
- [22] Cherraye R., Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), master acadimique, Université kasdi merbah ouargla , 16/06/2012

- [23] Kanouri R. et Labide A., Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, master académique, Université kasdi merbah ouargla, Année universitaire 2012/2013.
- [24] Mekhalif F., Reutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement, mémoire de magistère, Université du 20 Août 1955 Skikda, 2009
- [25] Guechi E.K. , Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût , these doctora , Université badji mokhtar annaba, 2013
- [26] Errais E., Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques, these Doctorat , Université de strasbourg Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (UMR7517), le 21 mars 2011
- [27] Reffas A., étude de l'adsorption de colorants organique (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés a partie du marc de café , these Doctorat , , Université mentouri-constantine , LE 05 /12 /2010
- [28] NAIDJA L., élimination du colorant organique II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption , Université mentouri-constantine , mémoire de magistère, 02 Decembre 2010
- [29] Ziati M., Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement , these doctorat, Université badji mokhtar-annaba , 2012
- [30] Koussa M., Effet de l'activation de la bentonite dans l'adsorption de la substance humique en milieu déminéralisé, mémoire d'ingénieur en hydraulique urbaine, université mouihamed khider -Biskra, (2003)

- [31] Boulaajoul S., Etude cinétique de l'adsorption statique du 4-Nitrophénol sur charbon actif commercial (NC60), master académique, Université Kasdi Merbeh Ouargla, 15/06/2013
- [32] Aziri S., étude de l'adsorption du nickel par des biosorbants, mémoire de magistère, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, le 04/09/2012
- [33] Abdelbassate S., adsorption du bore en solution aqueuse essais de dépollution, mémoire de magistère, Université Mentouri – Constantine, 2009
- [34] Guergazi S., AMIMEUR D., ACHOUR S., '' élimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite'', these doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2013.
- [35] Yahiaoui N., ''étude de l'adsorption des composés phénoliques des marges d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif'', mémoire de magistère, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 02/07/2012.
- [36] [http://www.memoireonline.com/11/13/7701/m\\_L-utilisation-industrielle-du-charbon-actif4.html](http://www.memoireonline.com/11/13/7701/m_L-utilisation-industrielle-du-charbon-actif4.html) 18/024/2015 21:47
- [37] djaloul . A , étudier de modéliser la sorption d'un colorant basique, le bleu de méthylène (BM), mémoire de magistère, Université Mohamed Khider – Biskra , 2008
- [38] Harrat Nabil , Elimination de la matière organique naturelle dans une filière conventionnelle de potabilisation d'eaux de surface , these Doctorat , Université Mohamed Khider – Biskra, 2013
- [39] Ezziane S., traitement des eaux de rejets de l'unité céramit "tenes" , mémoire de magistère, Université Hassiba Ben Bouli de Chlef, 2007
- [40] Kherifi Wahida , étude de la cinétique de sédimentation des matières en suspension dans le calcul des décanteurs , mémoire de magistère, Université Badji-Mokhtar-Annaba , 2009

- [41] <http://hmf.enseeiht.fr/travaux/CD0304/optsee/bei/5/binome4/coag.htm> Le 12/04/2015 13:50
- [42] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.M.V. Nabais, J.P. Prates Ramalho, Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous zinc species by activated carbons, *Carbon* 35 (3) 403,(1997).
- [43] Yair E., adsorption of cadmium and cobalt on montmorillonite as a function of solution composition, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 28, No. 4, 311-318, 1980.
- [44] Youcef L., Ouakouak A., Boulanour D., Achour S., etude du pouvoir adsorbant du charbon actif en poudre pour l'élimination des phosphates des eaux naturelles, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°17, Mars 2014, pp. 35-46

## Résumé :

L'étude de la fixation des ions métalliques lourds "zinc" par l'adsorption sur le charbon actif, a donné des résultats très intéressants.

L'adsorption est une technique économique et facile à mettre en œuvre et nous avons couplé coagulation –floculation avec adsorption, cet dernier procédé est amélioré l'efficacité d'élimination des polluants métallique à partir des solutions aqueuses saumâtre.

Dans le but de préserver l'environnement, le charbon actif a été employée en vue de tester son efficacité dans la réduction du taux de zinc.

Les effets des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du Zn (II) sur le charbon actif ont été étudiés et discutés. Les trois modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été choisis pour la représentation des résultats expérimentaux.

**Mots clés :** charbon actif, adsorption, coagulation, floculation, zinc, Langmuir, Freundlich, Temkin.

⋮

إن دراسة ربط أيونات المعادن الثقيلة " الزنك " عن طريق الامتزاز على الكربون المنشط ، قد أسفرت عن نتائج مثيرة جدا للاهتمام .

الامتزاز هو تقنية إقتصادية سهلة التنفيذ ، وفي هته الدراسة قمنا بدمج خاصيتي floculation–coagulation مع الامتزاز، وقد أعطت هذه العملية الأخيرة تحسين كفاءة إزالة الملوثات المعدنية من المياه المالحة . من أجل الحفاظ على البيئة ، تم استخدام الكربون المنشط لاختبار فعاليتها في خفض مستويات الزنك. تمت دراسة آثار العوامل الفيزيائية والكيميائية على امتصاص الزنك ( II ) على الكربون المنشط ومناقشتها. وقد تم اختيار النماذج الثلاثة و هم جمير, فروندليتش وتمكين لتمثيل النتائج التجريبية.

**الكلمات المفتاحية:** , الكربون المنشط ,