

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département : Génie des Procédés

## Mémoire du Projet de fin d'étude

2ème Année Master

---

---

# Etude de l'adsorption du cadmium sur un charbon actif issu d'algue marine

---

---

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

### Présenté par :

HEMIDA Meryem Nesrine

### Sous la Direction de :

Dr. BENGOURNA Nadjette

Juin 2022



## *Remerciement*

*Avant tout, je remercie Allah pour la santé, la patience, le courage et la force qu'il m'a donné durant toutes mes années d'études.*

*Je tiens particulièrement à remercier madame BENÇOURNA, N Docteur à l'Université de Quelma, pour la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet, d'avoir dirigé ce mémoire et le temps qu'elle a consacré. Je lui exprime ma profonde gratitude pour ses conseils, son aide pour avoir dirigé la réalisation des expériences avec patience et efficacité, tant pour l'esprit critique et la disponibilité.*

*Je remercie les membres de jury d'avoir bien voulu accepter d'évaluer ce travail, je vous en suis très reconnaissant et en espérant être à la hauteur de votre confiance.*

*Je voudrais adresser un remerciement particulier à Dr NACEF, M du laboratoire L.A.T.G.M pour son aide et ces conseils précieux concernant l'absorption atomique, Monsieur QUENDOUZE, A et Pr BEZAZI, A. Du laboratoire de génie mécanique*

*Un immense merci à Dr NIGRI, S et Dr BELBAH, H et Dr MADUI, F. Z pour leurs précieux conseils et soutiens moraux.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à l'ingénieur de laboratoire Mme ESSALHI, L, pour son aide et sa constante disponibilité.*

*Je tiens également à remercier tous mes enseignants du département de Génie des Procédés de l'université 08 MAJ 1945 de Quelma pour les connaissances acquises et les conseils prodigués au cours de ces années.*

*Un énorme merci à tous mes amis et mes collègues d'étude sans exception, et toute personne qui m'a aidée de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail.*

## Dédicace

*La vie n'est pas un éclair, et un jour de réussite est un jour très cher.  
Avant tout je remercie Allah qui m'a accordé la santé, la volonté de persévérer*

*Dans mes études*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes deux agréables et adorables parents, mon guide dans ma vie, le symbole  
de tendresse le généreux papa : Mr HEMIDA Houcine  
ma chère maman : Mme HMLAOUI Sonia  
et, ma tante HMLAOUI Nacira*

*A mes chères adorables sœur Imen et Safia et mes chers frères Mohamed et  
Bilel,*

*Que dieu leur donne une longue et joyeuse vie.  
A toute la famille « Hemida » et « Hamlaoui ».*

*A mon encadreur madame BENGOURNA NADJETTE, qui  
a guidé mes travaux avec patience tout le long de la préparation  
de ce mémoire*

*A tous mes amis.*

*A mes camarades de la promotion de Master 2022 " génie des  
procèdes des matériaux ", pour tout ce que nous avons partagé,  
échangé ensemble durant ces années.*

# *Sommaire*

**Sommaire**

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux .....	ii
Introduction général.....	1

**CHAPITRE I : LES METAUX LOURDS**

I.1. Introduction .....	4
I.2. Définition .....	4
I.3. Classification des métaux lourds.....	5
I.3.1. Les éléments trace essentiels .....	5
I.3.2. Les éléments trace non essentiels .....	6
I.4. Sources d'émission .....	6
I.4.1. Les sources agricoles.....	6
I.4.2. Les sources industrielles.....	6
I.4.3. Les sources naturelles .....	6
I.5. Effet des métaux lourds .....	7
I.5.1. Effet sur la santé .....	7
I.5.2. Effet sur l'environnement .....	7
I.6. Toxicité des métaux lourds .....	8
I.7. les normes de rejets .....	9
I.8. Aspects théoriques du cadmium.....	9
I.8.1. Généralités.....	9
I.8.2. Utilisations du cadmium .....	10
I.8.3. La toxicité du cadmium .....	11
I.9. Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds .....	11
I.9.1. Procédés de transfert liquide-solide .....	12
I.9.1.1. Electrolyse .....	12
I.9.1.2. Précipitation .....	12
I.9.1.3. Echange d'ion.....	12
I.9.1.4. Adsorption.....	13
I.9.2. Procédés biologiques .....	13
I.9.3. Procédés de transfert membranaire.....	13
I.9.3.1. Osmose inverse.....	13
I.9.3.2. Electrodialyse.....	13
I.10. Conclusion .....	14

## CHAPITRE II : PHENOMENE DE L'ADSORPTION

II.1. Introduction .....	17
II.2. Définition et description générale de l'adsorption .....	17
II.3. Les différents types d'adsorption .....	18
II.3.1. Adsorption physique .....	18
II.3.2. Adsorption chimique .....	18
II.4. Mécanisme d'adsorption .....	19
II.5. Facteurs influençant le processus d'adsorption .....	20
II.5.1. Facteurs liés à l'adsorbant .....	20
II.5.2. Facteurs liés à l'adsorbat .....	21
II.5.3. Facteurs liés aux conditions opératoires .....	21
II.6. Isothermes d'adsorption.....	22
II.6.1. Classification des isothermes d'adsorption .....	22
II.6.2. Modèle d'isotherme d'adsorption .....	24
II.6.2.1. Modèle de Langmuir :.....	24
II.6.2.2. Théorie de BET .....	26
II.6.2.3. Modèle de Freundlich .....	26
II.6.2.3. Modèle de Temkin .....	28
II.6.2.4. Isothermes de Dubinin-Radushkevich (DR).....	28
II.7. Cinétique d'adsorption.....	29
II.7.1. Pseudo premier ordre .....	29
II.7.2. Pseudo-second ordre .....	30
II.7.3. Intra-particule diffusion.....	30
II.7.4. Elovich.....	31
II.8. Etude thermodynamique .....	31
II.9. Types d'adsorbants .....	32
II.9.1. Charbons actifs .....	32
II.9.2 Adsorbants minéraux .....	32
II.9.3. L'argile .....	32
II.9.4. La zéolithe .....	33
II.9.5. L'alumine activée.....	33
II.9.6. Le gel de silice .....	33
II.9.7. Adsorbants à base de polymère .....	33

II.10. Application de l'adsorption en phase liquide .....	34
II.11. Conclusion .....	34

### CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.1. Introduction.....	38
III.2. Réactifs et matériels utilisés.....	38
III.2.1. Réactifs utilisés.....	38
III.2.2. Matériels utilisés.....	38
III.3. Matériaux utilisés comme adsorbants.....	39
III.3.1. Les Algues marines.....	39
III.3.1.1. Présentation du genre <i>Cystoseira</i> .....	39
III.3.1.2. Récolte et préparation des algues.....	41
III.3.2. Charbon actif.....	42
III.3.2.1. Procédés de préparation du charbon actif.....	43
III.3.2.1.1. Procédés de carbonisation.....	43
III.3.2.2. Rendement de la préparation et perte de masse.....	43
III.4. Préparation des solutions métallique.....	44
III.4.1. Calcul des concentrations massiques.....	45
III.5. Protocole expérimental pour l'étude d'adsorption en Batch.....	46
III.5.1. Optimisation des conditions d'adsorption des ions de cadmium sur le charbon actif préparés .....	48
III.5.1.1. Effet du pH :.....	48
III.5.1.2. Effet de la concentration et étude des isothermes .....	48
III.5.1.3. Effet de la température et étude thermodynamique .....	49
III.5.1.4. Effet de la masse des supports .....	49
III.5.1.5. Effet du temps de contact.....	49
III.6. Méthodes des Analyse.....	49
III.6.1. Spectrométrie d'absorption atomique (Analyse du filtrat).....	49
III.6.1. Principe de fonctionnement.....	50
III.6.2. Spectroscopie Infra-Rouge (Analyse du support).....	52
III.7. Conclusion.....	53

### CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction.....	55
IV.2. Effets de la carbonisation sur le rendement charbon actif préparé .....	55
IV.3. Etude des paramètres de l'adsorption du Cadmium par le charbon actif issu d'algue...	55

## SOMMAIRE

IV.3.1. Analyse du charbon actif préparé.....	56
IV.3.2. Analyse du filtrat par adsorption atomique à la flamme.....	57
IV.3.2.1. Effet du pH .....	57
IV.3.2.2. Effet de la masse optimale des supports.....	58
IV.3.2.3. Effet de la concentration.....	59
IV.3.2.4 Effet de la température.....	60
IV.3.2.5. Effet du temps de contact.....	61
IV.3.2.6. Influence de l'agitation.....	62
IV.4. Etude des isothermes d'adsorption .....	62
IV.5. Etude cinétique d'adsorption .....	65
IV.6. Etude thermodynamiques.....	67
IV.7. Conclusion.....	69
Conclusion générale .....	71



## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Classification périodique des éléments.....	5
<b>Figure I.2</b> : Aspect du cadmium et utilisation.....	10
<b>Figure II.1</b> : Phénomène d'adsorption .....	17
<b>Figure II.2</b> : Phénomène de chimisorption et physisorption.....	18
<b>Figure II.3</b> : Mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.....	20
<b>Figure II.4</b> : Classes des isothermes d'après Gilles et al.....	24
<b>Figure II.5</b> : Modèle d'adsorption en monocouche.....	26
<b>Figure II.6</b> : Modèle d'adsorption en multicouches.....	27
<b>Figure III.1</b> : <i>Cystoseira sedoides</i> .....	40
<b>Figure III.2</b> : Algues récoltées.....	41
<b>Figure III.3</b> : L'algue après séchage.....	41
<b>Figure III.4</b> : Le broyage d'algues.....	42
<b>Figure III.5</b> : Tamisage du broyat d'algues.....	42
<b>Figure III.6</b> : Charbon actif préparé.....	42
<b>Figure III.7</b> : Four et creuset de calcination.....	43
<b>Figure III.8</b> : La solution mère préparée.....	44
<b>Figure III.9</b> : La solution fille préparée.....	46
<b>Figure III.10</b> : Procédé expérimental de l'adsorption.....	47
<b>Figure III.11</b> : Schéma de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à la flamme.....	51
<b>Figure III.12</b> : Spectrophotomètre d'absorption atomique AAnalyst 400 Perkin Elmer.....	52
<b>Figure III.11</b> : Spectroscopie Infra-Rouge ATR GOLDEN GATE SPECAC.....	53
<b>Figure IV.1</b> : Spectre infrarouge du charbon actif d'algues avant et après mise en contact avec la solution de cadmium.....	56
<b>Figure IV.2</b> : Effet du pH de la solution soulageant sur la bio-sorption et l'adsorption du Cadmium.....	57
<b>Figure IV.3</b> : Effet de la masse du C.A Algues et du C.A Industriel sur le taux d'élimination du cadmium(II).....	58
<b>Figure IV.4</b> : Effet de la concentration initiale sur le taux d'élimination du cadmium.....	59
<b>Figure IV.5</b> : Effet de la température sur le taux d'élimination du $Cd^{2+}$ , sur C.A Algues.....	60
<b>Figure IV.6</b> : Effet du temps de contact sur le taux d'élimination du cadmium.....	61
<b>Figure IV.7</b> : Influence de l'agitation sur le taux d'élimination du $Cd^{2+}$ sur le C.A Ind .....	62
<b>Figure IV.8</b> : Représentation linéaire du modèle de Langmuir d'adsorption du Cd/C.A Algues.....	63
<b>Figure IV.9</b> : Représentation linéaire du modèle de Freundlich d'adsorption du Cd/C.A Algues.....	63
<b>Figure IV.10</b> : Représentation linéaire du modèle de Temkin d'adsorption du Cd/C.A Algues.....	64
<b>Figure IV.11</b> : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour le cadmium.....	65
<b>Figure IV.12</b> : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour le cadmium.....	66
<b>Figure IV.13</b> : Représentation linéaire du modèle cinétique Elovich pour cadmium.....	66
<b>Figure IV.14</b> : Représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de la température ( $1/T$ ).....	68

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement .....	7
<b>Tableau I.2</b> : Les limites selon l'OMS, sources et les effets toxiques de certains métaux lourds	8
<b>Tableau I.3</b> : Normes de rejet d'effluents en Algérie.....	9
<b>Tableau I.4</b> : Principales propriétés physico-chimiques du cadmium.....	10
<b>Tableau II.1</b> : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	19
<b>Tableau III.1</b> : Classification taxonomique.....	39
<b>Tableau III.2</b> : Autres paramètres de la <i>Cystoseira sedoids</i> .....	40
<b>Tableau IV.1</b> : Rendement de synthèse de charbon actif.....	55
<b>Tableau IV.2</b> : Valeurs des constantes des modèles des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin pour le Cd/C.A Algue.....	64
<b>Tableau IV. 3.</b> Paramètres des modèles cinétiques et quantités d'adsorption maximales du Cd/C.A Algue.....	67
<b>Tableau IV.4</b> : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du Cd/C.A Algue.....	68

**Liste des abréviations**

- Q :** Capacité d'adsorption du support (mg/g).
- Co :** Concentration initiale du substrat (mg/L) à  $t = 0$ .
- Ct :** Concentration du substrat (mg /L) à l'instant  $t$  du processus d'adsorption.
- V :** Volume de la solution (L).
- R% :** Taux d'élimination.
- q<sub>e</sub> :** Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- q<sub>m</sub> :** Capacité maximale d'adsorption (mg/g).
- C<sub>e</sub> :** Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).
- K<sub>L</sub> :** Constante de Langmuir (L/mg).
- K<sub>F</sub> :** Capacité d'adsorption (L/g).
- K<sub>1</sub> :** Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>).
- K<sub>2</sub> :** Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième-ordre (g/mg.min).
- ΔH :** L'enthalpie (joule/mole).
- ΔG :** l'enthalpie libre (joule/mole).
- ΔS :** L'entropie (joule/mole.K).
- Cd :** Cadmium.
- EMT :** éléments traces métallique
- OMS :** Organisation mondiale de la santé.
- SAA :** Spectrophotomètre d'absorption atomique.
- IRTF :** infra rouge de transformé à Fourier.
- C.A :** charbon actif.
- k :** Coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser.
- K<sub>T</sub> :** une constante d'adsorption
- B<sub>T</sub> :** une variation de l'énergie d'adsorption
- β:** constante reliée à l'énergie d'adsorption
- q<sub>t</sub> :** la capacité d'adsorption à l'instant (mg/g)
- K<sub>id</sub> :** la constante de la diffusion intraparticule de Weber en (mg/g min<sup>1/2</sup>)
- α:** Le taux d'adsorption initiale (mg/g min).
- β :** constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg)
- K<sub>d</sub> :** constante d'équilibre.

# INTRODUCTION GENERALE

## Introduction générale

Les métaux lourds sont présents dans la nature et dans tous les compartiments de l'environnement, mais souvent en très petites quantités. Cependant, les sommes peuvent être renforcées par l'accumulation sous l'influence des activités humaines, et constituent ainsi une source majeure de pollution de l'eau [1].

Le cadmium est connu pour être hautement toxiques et fait partie des métaux lourds potentiellement dangereux pour l'homme et l'environnement. Il provient de diverses industries telles que les tanneries, la production de colorants, d'encres, de peintures, d'usines de batteries, etc., et est toxiques même à faible concentration et doit impérativement être éliminé.

Des études toxicologiques ont également montré que les effets à long terme de l'empoisonnement au cadmium (II) comprennent des lésions rénales et des modifications de la constitution de l'os, du foie et du sang. Les effets à court terme comprennent des nausées, des vomissements, de la diarrhée et des crampes. La minimisation de la production de déchets dangereux et de métaux lourds est donc considérée comme l'un des défis environnementaux les plus importants auxquels le monde est aujourd'hui confronté.

En effet, plusieurs procédés ont été développés pour l'élimination de ces métaux contenus dans les eaux usées. A savoir l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, l'évaporation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire [2].

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir s'appliquer au traitement de différents types d'eaux usées et apporte ainsi des réponses aux exigences réglementaires de protection de l'environnement. Plusieurs adsorbants sont utilisés pour éliminer ces métaux lourds [3].

Le charbon actif est un adsorbant potentiel pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées en raison de sa grande surface, de sa structure microporeuse, de sa capacité d'adsorption élevée, de la nature chimique de la surface et de sa régénération relativement facile. Cependant, le charbon actif commercial présente certains inconvénients tels que le coût élevé et la difficulté à se régénérer après saturation en polluants, incitant les chercheurs à rechercher d'autres matériaux.

Le charbon actif peut être produit à partir d'une variété de matériaux à haute teneur en carbone. Ces matériaux sont généralement des précurseurs organiques, et nombre d'entre eux ont été testés pour l'élimination des métaux lourds. Par exemple : coque d'amande, tige de riz, coque de noix de cajou, balle de riz, résidu de thé, marc de café, coque de noisette, coque d'abricot, noyau d'olive, noyau de datte, boues d'épuration e et récemment les algues marines [3-6].

Les résultats encourageants obtenus par les algues marines vertes (*Ulva lactuca*) et ceux de l'algue brune brute (*Cystoseira*) comme agents de décontamination du cadmium (II) [5, 6], nous ont incités à évaluer la capacité d'élimination du cadmium (II) par un charbon actif préparé à partir d'une algue brune (la *Cystoseira sedoide*) des côtes Algériennes.

L'objectif de ce mémoire est l'utilisation d'un adsorbant, le charbon actif préparé à partir d'une algue marine naturelle abondante, pour l'adsorption des ions de cadmium en milieux aqueux.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre porte sur des généralités sur la pollution par les métaux lourds, les caractéristiques générales du cadmium, l'impact des métaux lourds sur l'environnement et enfin un rappel sur les techniques d'éliminations de ces métaux.

Le deuxième chapitre se focalise sur des généralités sur le phénomène d'adsorption, le mécanisme, les facteurs et les isothermes de cette dernière.

Le troisième chapitre présente dans une première partie, les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation du charbon actif et pour l'adsorption. Dans la deuxième partie de ce chapitre, l'ensemble des analyses du support et du surnageant seront exposées.

Le quatrième chapitre est consacré à une étude détaillée sur les différents paramètres influençant la réaction d'adsorption, la caractérisation du support et l'étude des isothermes d'adsorption

Une étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption est également présentée dans ce chapitre.

Enfin une conclusion qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

**Références bibliographiques**

- [1] Nebaghe K.C. (2016). Adsorption de Cu (II) par le sable de Martil : Études des paramètres influençant la réaction d'adsorption et modélisation doctorat en sciences et techniques de l'ingénieur Spécialité Génie des Procédés.
- [2] Li N. Bai R. (2005). Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. Sep. Purif. Technol.
- [3] Boulkrah H. (2008). Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants Mémoire de Magister Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur Pollution chimique et environnement.
- [4] Khelifi O. (2018). Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés. Université 8 mai 1945 – Guelma.
- [5] Asnaoui. H. Sakout. M. Khalis. M. Elbougrani. O. (2015). Etude des équilibres d'absorption et biosorption du cadmium (II) par des algues marines ulva-lactuca. J. Mater. Environ.
- [6] Brouk .A. (2021). Etude de l'adsorption du cuivre et cadmium sur une algue marine et sur le charbon actif. Mémoire de Master. Université 8 Mai 1945 – Guelma.

# CHAPITRE I

## Les métaux lourds



## I.1. Introduction

Parmi les polluants pouvant contaminer l'eau, l'accent a été mis ces dernières années sur les métaux lourds. Cependant, ces éléments sont généralement considérés comme peu toxiques par rapport à certains composés bio-organiques, qui présentent l'inconvénient majeur d'être non biodégradables. C'est pourquoi leurs rejets dans l'eau et le sol constituent une menace particulière à long terme pour l'environnement. Malgré les nouvelles technologies modernes apparues dans ce domaine, l'adsorption reste un procédé fiable pour l'élimination des métaux lourds. Pendant longtemps, le matériau le plus demandé pour ce procédé était le charbon actif. Cependant, le charbon actif commercial présente des inconvénients majeurs, ce qui oblige les industriels et les chercheurs à trouver des alternatives plus efficaces moins coûteuses comme l'utilisation de déchets naturels ou industriels [1-4].

## I.2. Définition

Pendant des décennies, le terme « métaux lourds » a été largement utilisé pour définir les groupes de métaux et de métalloïdes associés à la pollution des sols et de l'eau et à leur toxicité. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme [5]:

- Métaux de densité supérieure à 5.
- Un métal avec un numéro atomique élevé, généralement plus grand que le sodium  $Z = 11$ .
- Métaux pouvant être toxiques pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent une définition plus précise. Par exemple, les géologues considèrent les métaux qui réagissent avec les pyrimidines ( $C_6H_5N$ ) comme des métaux lourds [6].

Les métaux lourds sont généralement le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), l'étain (Sn), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), Nickel (Ni), Plomb (Pb), Zinc (Zn). L'arsenic (As), les métalloïdes et le sélénium (Se) ne sont pas des métaux, mais sont souvent classés comme métaux lourds en raison de leur toxicité. La plupart des scientifiques préfèrent le terme « métaux lourds » au terme « éléments traces métalliques », qui caractérisent principalement les éléments qui se trouvent à l'état de traces dans l'environnement, tels que le cuivre, le chrome, le nickel, le plomb, le zinc et le cadmium [5].

Concernant les effluents, nous intéressons particulièrement aux métaux lourds indésirables suivants : Arsenic (As), cadmium (Cd), chrome (Cr), mercure (Hg), nickel (Ni), plomb (Pb), sélénium (Se), zinc (Zn).

En sciences environnementales, les métaux lourds suivants sont couramment associés aux termes

contamination et toxicité : arsenic (As), cadmium (Cd), chrome (Cr), cuivre (Cu), mercure (Hg), manganèse (Mn), Nickel (Ni), Plomb (Pb), Étain (Sn), Zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie, tous les métaux de densité supérieure à 5 et de numéro atomique élevé, nocifs pour l'environnement, sont généralement considérés comme des métaux lourds [6].

<b>Bloc S</b>		<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 20px; height: 20px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> <b>Métaux lourds de densité &gt; 5</b> </div>										<b>Bloc p</b>					
H																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	<b>Bloc d</b>										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	<b>Bloc f</b>														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

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

### I.3. Classification des métaux lourds

Les métaux sont généralement séparés en deux catégories selon leur caractère essentiel ou non pour les êtres vivants. En effet, ils peuvent s'avérer indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), et d'autres ne sont pas nécessaires à la vie, et peuvent provoquer des dommages [7].

#### I.3.1. Les éléments trace essentiels

Un élément-trace dit « essentiel » s'il est nécessaire à la vie, sa carence entraînant soit la mort de l'individu, soit un dysfonctionnement grave de son organisme. En utilisant une définition plus large, on peut considérer comme « essentiel » tout élément minéral dont la carence a pour conséquence l'altération d'une ou plusieurs fonctions de l'organisme, ces dernières pouvant être corrigées par un apport adéquat, les éléments-trace sont « essentiels » s'ils répondent aux critères suivant :

- Ils sont présents à une concentration relativement constante dans tous les tissus vivants.

- Leur carence entraîne des anomalies structurales et fonctionnelles analogues dans de nombreuses espèces,
- L'apport du seul élément prévient ou guérit les troubles engendrés par la carence de ce dernier. Ex : le fer (Fe), le cuivre (Cu), le zinc (Zn) [7].

### **I.3.2. Les éléments trace non essentiels**

Certains métaux lourds ne sont pas impliqués dans la vie ou les processus physiologiques et sont bien connus Uniquement pour les effets purement toxiques sur les organismes vivants, par exemple : mercure (Hg), plomb (Pb), cadmium (Cd) et antimoine (Sb). Comme "Non" Devient "nécessaire" et a généralement un seuil de concentration beaucoup plus bas Toxique. Les métaux lourds n'existent pas dans les écosystèmes aquatiques Pente. Enfin, ils représentent un danger potentiel pour les consommateurs de produits de la mer Possibilité de concentration sur les espèces marines, difficulté d'exclusion, Leur large distribution dans le milieu aquatique [7].

## **I.4. Sources d'émission**

### **I.4.1. Les sources agricoles**

Les métaux traces se trouvent dans deux types d'intrants agricoles. Engrais minéraux et, au niveau local, certains additifs organiques. Par conséquent, les engrais phosphatés sont obtenus à partir de minéraux riches en potassium. Le potassium contient également différentes concentrations de cadmium, selon la source [8].

### **I.4.2. Les sources industrielles**

De nombreuses industries utilisent des métaux. La poussière, les fumées et les émissions des terrains industriels qui sont actuellement bien contrôlés ont pu conduire par le passé, sur de longues périodes, à des contaminations notables [8].

### **I.4.3. Les sources naturelles**

Parmi les plus importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [7].

**Tableau I.1** : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l’environnement [9].

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

## I.5. Effet des métaux lourds

### I.5.1. Effet sur la santé

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

### I.5.2. Effet sur l’environnement

Les métaux affectent principalement l'environnement. La pollution de la faune pose des problèmes de santé et crée le risque que des métaux toxiques s'accumulent in vivo dans de nombreuses espèces aquatiques, dont les poissons. Dans les sols cultivables, des concentrations élevées de métaux sont généralement associées à la présence d'eaux souterraines contenant des métaux et à l'utilisation de certains engrais et pesticides. Dans des conditions extrêmes, les sols cultivables peuvent devenir impropres à la consommation humaine car ces cultures accumulent des métaux à des niveaux supérieurs à ceux considérés comme acceptables par l'organisation mondiale de la santé [10].

## I.6. Toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds sont des composants toxiques, pénètrent directement les chaînes alimentaires, exposant l'homme à une intoxication lente surtout que ces métaux ont des caractéristiques de bioaccumulation. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains métaux (Al, Cd, Hg, Pb) se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette situation présente également un réel danger pour l'homme comme le plomb qui a des effets neurologiques tandis que l'excès du cuivre provoque des lésions, cellulaires au niveau de l'ADN, des mitochondries et des lysosomes du fait des phénomènes de bioaccumulation (concentration plus élevée de ces métaux dans les organismes que dans le milieu ambiant) dans la chaîne alimentaire. Cette bioaccumulation explique leur toxicité. Les plus dangereux sont le mercure, le plomb, le cadmium, le chrome et l'aluminium. Cette pollution, lorsqu'elle n'est pas contrôlée, peut alors constituer un réel danger pour l'homme [11].

**Tableau I.2 :** Les limites selon l'OMS, sources et effets toxiques de certains métaux lourds [12].

Métal Lourd	Limites OMS (mg/L)	Sources et utilisations	Effets
<sup>(1,2)</sup> Zinc (Zn)	5	Activités industrielles et minières (Galvanisation, Soudage, Cosmétique et pigment, etc.), activités agricoles	Risques de cancer de la prostate, les troubles respiratoires, fièvre des fondeurs, trouble neuronal
<sup>(1,2)</sup> Cuivre (Cu)	1,3	Activités urbaines et trafic routier, engrais, activité industrielles (conduites d'eau, fils électriques et radiateurs d'automobiles).	Allergies, anémie, diabète, fibrose alopécie, l'arthrite, kystique.
<sup>(1,2)</sup> Chrome (Cr)	0,05	Activités industrielles (industries de cuir et de chromage)	Cancérogène et mutagène modifiants les bases de l'ADN, allergies dermatite et ulcères de la peau, hémorragie interne
<sup>(2)</sup> Cadmium (Cd)	0,005	Activités industrielles (Fabrication des plastiques et caoutchouc, batteries, peintures), Activités urbaines et agricoles.	Toxicité rénale, anémie, l'hypertension, perte de poids, cancer du poumon et fibrose pulmonaire.
<sup>(2)</sup> Plomb (Pb)	0,05	Activités industrielles (verres et céramiques, batteries, peintures, plomberie et alliages).	Diminution de la croissance des os, effets sur le système nerveux et cardiovasculaire, une ataxie, cancérogène.

<sup>(1)</sup> Oligo-élément nécessaire jusqu'à certain seuil.

<sup>(2)</sup> Élément toxique au-delà d'une certaine limite.

## I.7. Les normes de rejets

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

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

Concernant la qualité de l'eau, il existe deux types de normes : les normes de qualité de l'eau qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son application principale, et les normes d'eaux usées qui fixent les limites du niveau de pollution tolérable [13].

**Tableau I.3:** Normes de rejet d'effluents en Algérie [14].

Métal	Al	Cd	Cr III	Cr VI	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
C (mg/g)	5	0,2	0,3	0,1	5	1	0,01	5	1	3	5

## I.8. Aspects théoriques du cadmium

### I.8.1. Généralités

Le cadmium est un métal blanc argenté légèrement bleuté avec des caractéristiques physiques semblables à celles du zinc. Cet élément, qui appartient à la famille des métaux de transition, a été découvert en 1817 par le pharmacien Friedrich Stromeyer [15].

Le cadmium n'existe pas à l'état d'origine et est un élément relativement rare que l'on trouve dans la croûte terrestre à de faibles concentrations (0,15 g/t), un sous-produit de la métallurgie du zinc, mais il est également présent dans les minerais de cuivre et de plomb. Avec certains phosphates naturels. Ces minéraux de cadmium les plus importants sont le sulfure de zinc ou le sulfure de greenockite (CdS), l'otavite (CdCO<sub>3</sub>), la monteponite (CdO) et le minerai de cadmium (CdSe).

Anciennement connu sous le nom de carbonate de zinc, l'élément cadmium avec le symbole Cd a un numéro atomique de 48 et un poids atomique de 112,4 g/mol et appartient au groupe 12 et à la période 5 du tableau périodique. Il a huit isotopes stables <sup>106</sup>Cd (1.22%), <sup>108</sup>Cd (0.88%), <sup>110</sup>Cd (12.39%), <sup>111</sup>Cd (12.75%), <sup>112</sup>Cd (24.07%), <sup>113</sup>Cd (12.26%), <sup>114</sup>Cd (28.86%) et <sup>116</sup>Cd (7.58%) [16, 17].



Pierre de cadmium



pile de Ni-Cd

**Figure I.2:** Aspect du cadmium et utilisation.

Dans la nature, le cadmium se présente sous une forme oxydée stable ( $Cd^{+2}$ ). Un métal mou et malléable qui est plus volatil que le zinc et stable à température ambiante et dans des conditions sèches, mais qui s'oxyde lentement dans l'air lorsqu'il est humide [16, 17].

**Tableau I.4 :** Principales propriétés physico-chimiques du cadmium [18].

Numéro atomique	48
Masse volumique	$8,7 \text{ g.cm}^{-3}$ à $20^\circ\text{C}$
Masse atomique	$112,4 \text{ g/mol}$
Electronégativité de Pauling	1,7
Température de fusion	$321^\circ\text{C}$
Température d'ébullition	$767^\circ\text{C}$
Conductivité électrique	$13,8 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$
Conductivité thermique	$96,8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 4p^6, 5s^2, 4d^{10}$
Rayon atomique	$1,71 \text{ \AA}$

### I.8.2. Utilisations du cadmium

Le cadmium est principalement utilisé dans les revêtements électrolytiques des métaux (placage au cadmium), dans de nombreuses compositions d'alliages à bas point de fusion (soudage, brasure), dans les peintures et dans l'industrie nucléaire (barres de réacteur). Il est également ajouté comme stabilisant (anti-UV) pour les polymères et le PVC. Cependant, son utilisation principale est dans la fabrication d'accumulateurs, de batteries Ni-Cd [19] rechargeables, d'équipements à rayons X et d'imagerie infrarouge, représentant plus de 70% [16].

### **I.8.3. La toxicité du cadmium**

Contrairement à de nombreux métaux à faible concentration (Cu, Zn, Fe...), c'est l'un des métaux les plus toxiques qui affectent l'activité physiologique des organismes vivants et sa propriété d'être bioaccumulée facilite la contamination du Cadmium dans la chaîne alimentaire, les effets toxiques du cadmium sur la croissance et le métabolisme des plantes ont été investigués dans plusieurs études, et les résultats ont montré qu'il inhibe la croissance des plantes et malheureusement la photosynthèse, le métabolisme des sucres, une certaine activité enzymatique, et montre qu'il interfère avec la fonction d'assimilation des sulfates. Des études récentes ont montré que le  $Cd^{2+}$  est présent dans presque tous les aliments, mais les niveaux peuvent varier selon le type d'aliment et le niveau de contamination [20].

Les études de toxicité du cadmium sur la santé humaine ont montré que le cadmium est un produit irritant il peut provoquer une réaction inflammatoire par contact immédiat, prolongé ou répété avec la peau.

L'inhalation, l'ingestion ou la pénétration cutanée peut nuire à la santé de manière aiguë ou chronique, entraîner des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter leurs fréquences (mutagènes), peut induire des cancers ou en augmenter leurs fréquences. Chez l'homme, le cadmium est principalement stocké dans le foie et les reins [21].

Le cadmium est classé cancérigène par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) et peut provoquer ou augmenter l'incidence d'effets génétiques néfastes sur la progéniture (substances tératogènes) ou altérer la fonction et/ou la capacité de reproduction masculine ou féminine. L'inhalation, l'ingestion ou la pénétration dans la peau, même en petites quantités, provoque une inflammation gastrique, des vomissements, une diarrhée, une insuffisance rénale et, à fortes doses, une bronchite chronique, une fibrose, un emphysème, des lésions squelettiques, des calculs rénaux et une tension artérielle [21].

### **I.9. Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds**

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une technique de Dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients.

Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques [22].



### **I.9.1. Procédés de transfert liquide-solide**

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption) [22].

#### **I.9.1.1. Electrolyse**

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre).

L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes [22].

#### **I.9.1.2. Précipitation**

On entend par précipitation chimique la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction [23].

Dans le traitement des eaux usées la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds. Ces derniers sont précipités généralement sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum [24].

En pratique il faut tenir compte d'autres facteurs tels que :

- Le coût du réactif où sur ce plan les carbonates et les hydroxydes ne peuvent pas être concurrencés.
- La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera inévitablement dans les eaux et où dans ces cas les sulfures sont défavorisés.
- La séparation du précipité qui est généralement médiocre pour tous les procédés, et ne peut s'effectuer qu'à l'aide de poly électrolytes.
- Le pH intervient dans la plupart de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux, ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux [25].

#### **I.9.1.3. Echange d'ion**

Les techniques d'échange d'ions sont connues et éprouvées depuis très longtemps, mais leur utilisation dans l'industrie du traitement de surface est nouvelle. En plus du recyclage de l'eau, un procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds des solutions diluées vers des solutions métalliques concentrées plus faciles à recycler que les boues. Par conséquent, le recyclage de l'eau et la mise en œuvre de procédés d'échange d'ions dans les stations d'épuration

peuvent réduire considérablement la consommation d'eau et les émissions d'eaux usées.

Les échangeurs d'ions utilisés pour le dessalement complet de l'eau de rinçage dans les installations de galvanoplastie sont des types suivants, dans l'ordre suivant :

- Échangeur de cations acide fort à base de résine de polystyrène.
- Échangeur d'anions à base de résine de polystyrène, de préférence faiblement à modérément basique, à structure macroporeuse [26].

#### **I.9.1.4. Adsorption**

Celle-ci est réalisée sur des matériaux naturels aussi bien synthétiques, dont les plus souvent utilisés sont les charbons actifs et les zéolithes. Cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé [27].

#### **I.9.2. Procédés biologiques**

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et accumuler les métaux. Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays [28]. Parmi ceci, le processus de la bio-sorption, correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption.

#### **I.9.3. Procédés de transfert membranaire**

##### **I.9.3.1. Osmose inverse**

Le principe consiste à un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée à travers une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression. C'est le processus de purification de l'eau pour la production d'eau potable, de l'eau pure pour les chaudières et de l'eau pour l'industrie alimentaire [6].

##### **I.9.3.2. Electrodialyse**

Dans cette méthode, les ions métalliques peuvent être transférés de la solution à travers la membrane de dialyse sous l'action d'un courant électrique (gradient de champ électrique). Utiliser l'électrodialyse pour récupérer le cuivre, le nickel et l'argent dans un bain de traitement de surface [6].

## **I.10. Conclusion**

Les métaux lourds sont des polluants produits par l'activité humaine, ils ont un impact toxicologique important sur les plantes, les biens de consommation et les humains d'où la nécessité de réglementer non seulement la teneur en métaux lourds de l'eau potable, mais aussi celle des déchets industriels. Le problème des métaux lourds vient du fait qu'ils sont extrêmement utiles, voire indispensables, à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une large gamme de produits. Par conséquent, il semble difficile de les changer et de les remplacer [6].

**Références bibliographiques**

- [1] Naseem R. Tahir S.S. (2001). Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using Bentonite as an adsorbent. *Water Res.*
- [2] Nouacer S. (2015). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau. Thèse de doctorat (LMD). Université Badji Mokhtar - Annaba.
- [3] Losi M.E. Amrhein C. Frankenberger W.T. (1994). Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate-contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. *J. Environ. Qual.*
- [4] Yacoumi S. Tien C. (1995). *Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions*, Kluwer Academic Publisher, Boston
- [5] Bouchelkia N. (2015). Etude de l'élimination du plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube, Thèse de Magister en génie des procédés, Université A.MIRA-BEJAIA.
- [6] Sedira N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Thèse de Magister en chimie physique et analytique, université de Mohamed Chérif Massaaadia Souk-Ahras.
- [7] Messahli. I. Saidani. A. Salmi. L. (2020). Effets toxiques des métaux lourds sur les microalgues aquatiques, Mémoire de fin d'études, Sciences Biologiques, Université Mohammed Seddik Ben Yahia-Jijel
- [8] Khalfaoui A. (2012). 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 doctorat en génie des procédés, université de Mentouri de Constantine.
- [9] Brignon J. M. L. Malherbe, S. Soleille, Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. *Fiches de données technico-économiques.*
- [10] Dietrich Klinghardt M. (1998). Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich.
- [11] Fangnon et al. *J. Appl. Biosci.* (2012). Conservation et accumulation des métaux lourds dans les produits agricoles *Journal of Applied Biosciences.*
- [12] Khelifi O. (2018). Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés. Université 8 mai 1945-Guelma.
- [13] Boulkrah H. (2008). Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants Mémoire de Magister Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur Pollution chimique et environnement

[14] Décret exécutif n°93-160, juillet 2003

[15] <https://www.5nplus.com/fr/cadmium.html> Consulté le 21/05/2022

[16] Benadda B. (2002). Etat de l'art concernant la mesure des émissions et le traitement des métaux dans les fumées cas du cadmium, du mercure et du plomb. LAEPSI Insa de Lyon.

[17] Martin-Garin A. Simon O. (2004). Fiche radionucléide : Cadmium et environnement. Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire. Direction de l'environnement et de l'intervention - Service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes.

[18] Michel E.C. (2012). Leçons de chimie appliquée à la teinture : 1<sup>re</sup> à 15<sup>e</sup> leçon, Volume 1.

[19] Oussalah C. (2012). Adsorption du cadmium sur un tensioactif anionique. Thèse de Magister. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene-Alger.

[20] Venus E. (2018). Effet de la toxicité du cuivre et du cadmium sur la physiologie cellulaire de l'algue verte *ocystis polymorpha*. Mémoire de maîtrise en biochimie. Université du Québec-Montréal.

[21] Mouedden K. (2014). Extraction liquide-solide de l'ion cadmium par la résine Lewatit TP 208. Mémoire de Master. Université Aboubeker Belkaid-Tlemcen.

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

[23] Levie R., Mémento Technique de l'Eau. Edition (1989).

[24] W. Eckenfelder. (1982). Gestion des Eaux Usées Urbaines et Industrielles Tec & Doc, Edition.

[25] Wante J. (1995). Métaux Lourds Délicate Epuration, Belgian Business & Industrie. Dossier Ecotop.

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

[27] Memento technique de l'eau, Neuvième Edition Tome 1, (1989).

[28] Goudeau J.C. (1985). Valorisation énergétique de la biomasse traitements thermiques perspectives et limites, 2ème Séminaire National sur la chimie Université d'Oran 18-20 recueil des séminaires.

# CHAPITRE II

## Phénomène de l'adsorption

## II.1. Introduction

Le processus de séparation par adsorption est l'une des technologies les plus importantes aujourd'hui et est largement utilisé pour la dépollution et la purification dans divers domaines tels que la pétrochimie, la chimie, l'environnement et la pharmacie. Ce chapitre fournit des informations générales sur l'adsorption, définit plus clairement l'importance de ce processus et décrit sa cinétique, ses propriétés et les facteurs qui influencent l'adsorption [1].

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

L'adsorption est une interaction entre une molécule, un ion (adsorbat) et la surface d'un solide (adsorbant). C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/gaz et ou liquide, conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface solide. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface (Fig. II.1) [2].

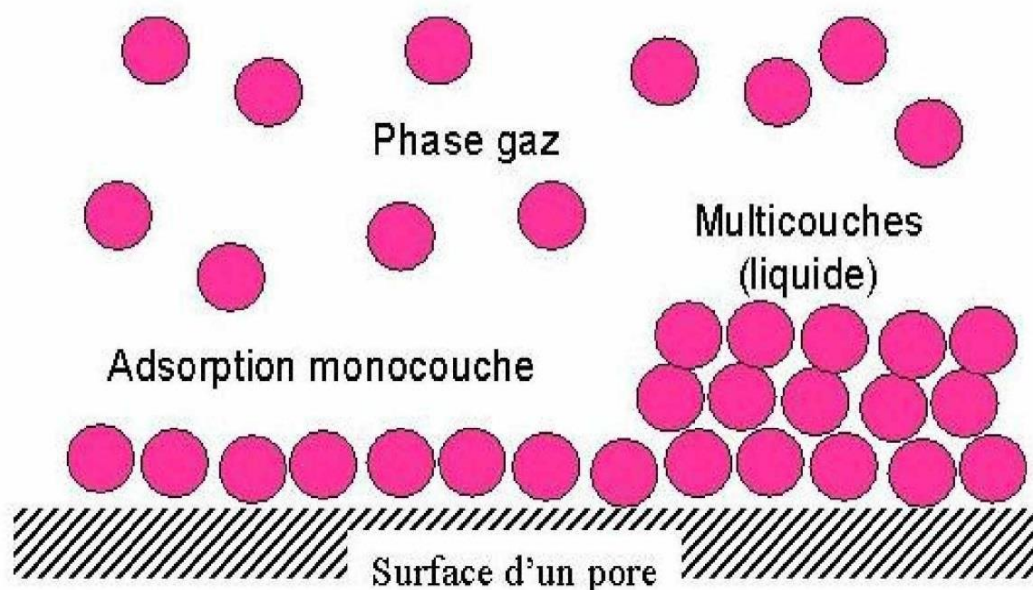


Figure II.1 : phénomène d'adsorption

### II.3. Les différents types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption :

#### II.3.1. Adsorption physique

La physisorption se produit à basse température. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches). Interactions entre molécules dissoutes (Adsorbat) et la surface solide (adsorbant) sont fixés par des forces électrostatiques telles que des dipôles, des liaisons hydrogène et van der Waals. La physisorption est rapide et réversible et n'entraîne pas de modification de la molécule adsorbée [3].

#### II.3.2. Adsorption chimique

La chimisorption est un phénomène irréversible dû à la forte liaison covalente entre l'atome de surface du solide et la molécule adsorbée. Ce type d'adsorption implique une énergie gravitationnelle élevée et produit souvent une chaleur d'adsorption élevée à proximité des liaisons covalentes [3].

Il n'est pas toujours aisé de distinguer les deux types d'adsorption. En effet, l'énergie qui agit sur la physisorption forte s'ajoute à l'énergie qui intervient sur la chimisorption faible [4].

Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau II.1 :

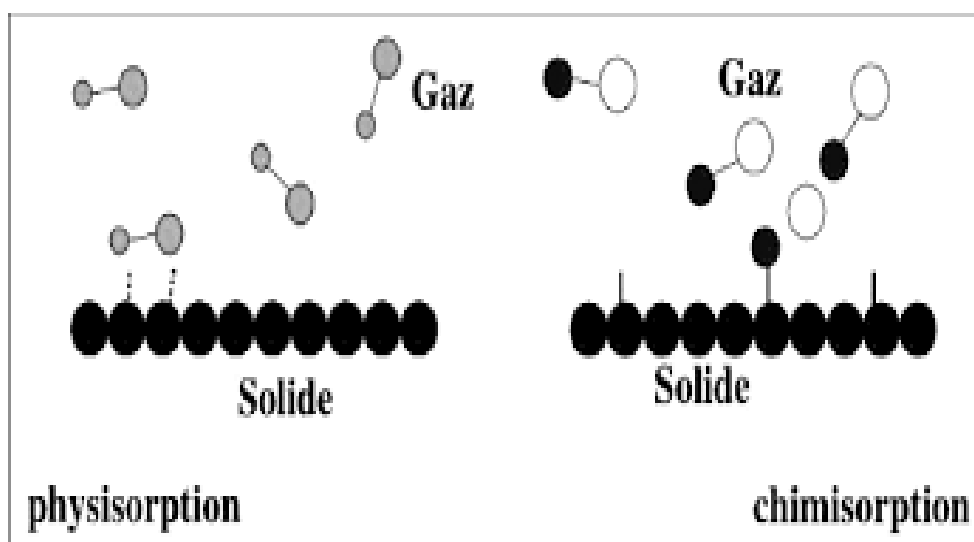


Figure II.2 : phénomène de chimisorption et physisorption.



**Tableau II.1:** Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

PARAMETRE	PHYSISORPTION	CHIMISORPTION
Type de liaison (adsorbant-adsorbat)	Vander Waals (Electrostatique)	Covalente ou ionique
Chaleur d'adsorption (KJ/mol)	50	100 à 500
Nombre de couches adsorbées	Une ou plusieurs couches Superposées	Souvent une monocouche
Spécificité	Processus non spécifiques	Dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbat
Température ambiante	Le rendement est plus appréciable pour une température plus basse que celle du point d'ébullition de l'adsorbat	L'adsorption à lieu même à une plus haute température
Domaine de Température	Relativement faible	Plus élevée
Réversibilité	Facile	Difficile
Energie de liaison	Faible	Forte

#### II.4. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, un transfert de masse de la molécule se produit de la phase liquide vers le centre de l'adsorbant (figure II.3). Ce processus se déroule en plusieurs étapes au sein des particules d'adsorbant [4]:

- 1<sup>ère</sup> étape (Diffusion externe).  
Transfert de masse de la solution vers la couche limite entourant les particules d'adsorbant.  
Transfert de la couche limite vers la surface adsorbante.
- 2<sup>ème</sup> étape (diffusion interne « dans les pores »).  
Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le Solide et dans les micropores et les macropores).
- 3<sup>ème</sup> étape (diffusion de surface).  
C'est la fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

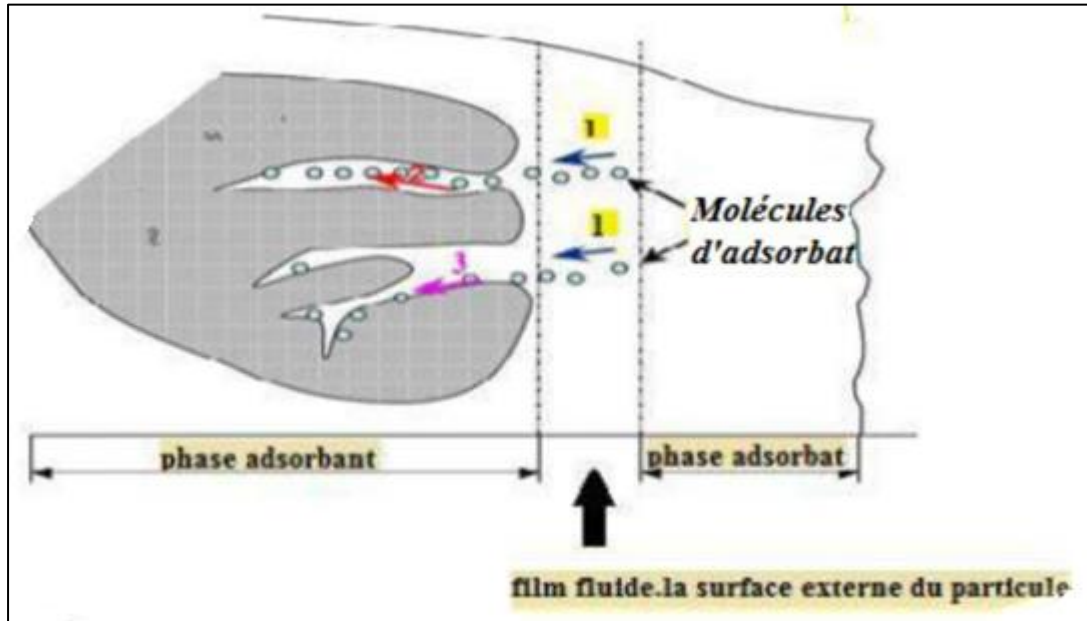


Figure II.3: Mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain [4].

## II.5. Facteurs influençant le processus d'adsorption

Pour optimiser le processus d'adsorption, certaines variables pertinentes doivent être prises en compte. Facteurs liés aux adsorbants, aux propriétés des adsorbats et aux conditions de fonctionnement.

### II.5.1. Facteurs liés à l'adsorbant

#### a. Origine de l'adsorbant

La capacité de chaque adsorbant dépend essentiellement de la nature des matières premières entrant dans sa fabrication [5].

#### b. Surface spécifique

L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption sur laquelle elle est représentée par  $m^2/g$  [6].

La capacité d'adsorption est liée directement au rapport spécifique : surface/poids de corps adsorbant. Les bons adsorbants ont des surfaces spécifiques de 600 à 1500  $m^2/g$  [7].

#### c. Distribution de la taille des pores et des gains

Est une caractéristique importante de l'adsorbant car la surface spécifique est d'autant plus élevée que le solide est divisé en particules plus petites.

### II.5.2. Facteurs liés à l'adsorbat

#### a. Polarité

Les solutés polaires ont une plus grande affinité pour les solvants ou les adsorbants plus polaires. Adsorbant hydrophobe (charbon actif, polymère poreux) est important pour l'adsorption préférée des composés organiques (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénols et autres dérivés du benzène) avec une solubilité limitée dans les solutions aqueuses. En revanche, il n'est pas important pour les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine).

#### b. Solubilité

Moins une substance est soluble dans le solvant ou bien l'adsorbant mieux elle est adsorbée.

#### c. Dimension moléculaire

Plus la structure moléculaire des particules à immobiliser est grande, plus les pores seront rapidement remplis et la saturation sera atteinte avec des rendements plus faibles. Cela réduira le nombre des pores dans d'autres molécules [5].

### II.5.3. Facteurs liées aux conditions opératoires

#### a. Concentration

Lorsque la concentration en soluté est faible, on observe généralement que la vitesse d'adsorption en fonction de la concentration en soluté suit la loi de Freund. A des concentrations élevées, cette règle ne s'applique plus. Après cela, on observe que l'adsorption dépasse souvent la valeur maximale lorsque la concentration augmente, puis diminue à nouveau et devient négative.

#### b. Vitesse d'adsorption

L'adsorption physique de gaz ou de vapeur avec des adsorbants solides est très rapide, mais l'adsorption en phase liquide est beaucoup plus lente. La Viscosité de La solution doit être un facteur influençant la vitesse d'adsorption et l'abaissement de la viscosité peut augmenter le la vitesse [8].

#### c. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

La température affecte directement l'adsorption et la mobilité des éléments métalliques en modifiant l'équilibre des réactions de dissolution, de précipitation et de coprécipitation, et indirectement en modifiant la teneur en eau solide, le pH ou le potentiel redox [9].

#### d. Le pH

Le pH de la solution affecte le taux d'adsorption. La capacité d'adsorption augmente avec une valeur de pH qui diminue la solubilité de l'adsorbant. L'adsorption des acides organiques est plus

avantageuse à faible pH, tandis que les bases sont avantageuses à pH élevé. Cependant, le pH d'adsorption optimal doit être déterminé expérimentalement [10].

## II.6. Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant  $q_e$  ou  $X/m$  et la concentration de soluté en solution  $C_e$ .

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [11].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} = \frac{X}{m} \quad (\text{II. 1})$$

Où :

$C_0$  : concentration initiale de soluté (mg/L).

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

$q_e$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

$X$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg);  $X = (C_0 - C_e) \cdot V$ .

$m$  : masse d'adsorbant (g).

$V$  : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [11]

L'efficacité d'élimination d'un polluant notée  $R\%$  est calculée du bilan de matière :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{II. 2})$$

### II.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière.

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde),

L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (II.4) présente cette

classification [12].

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

#### **a - Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [12].

#### **b-Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

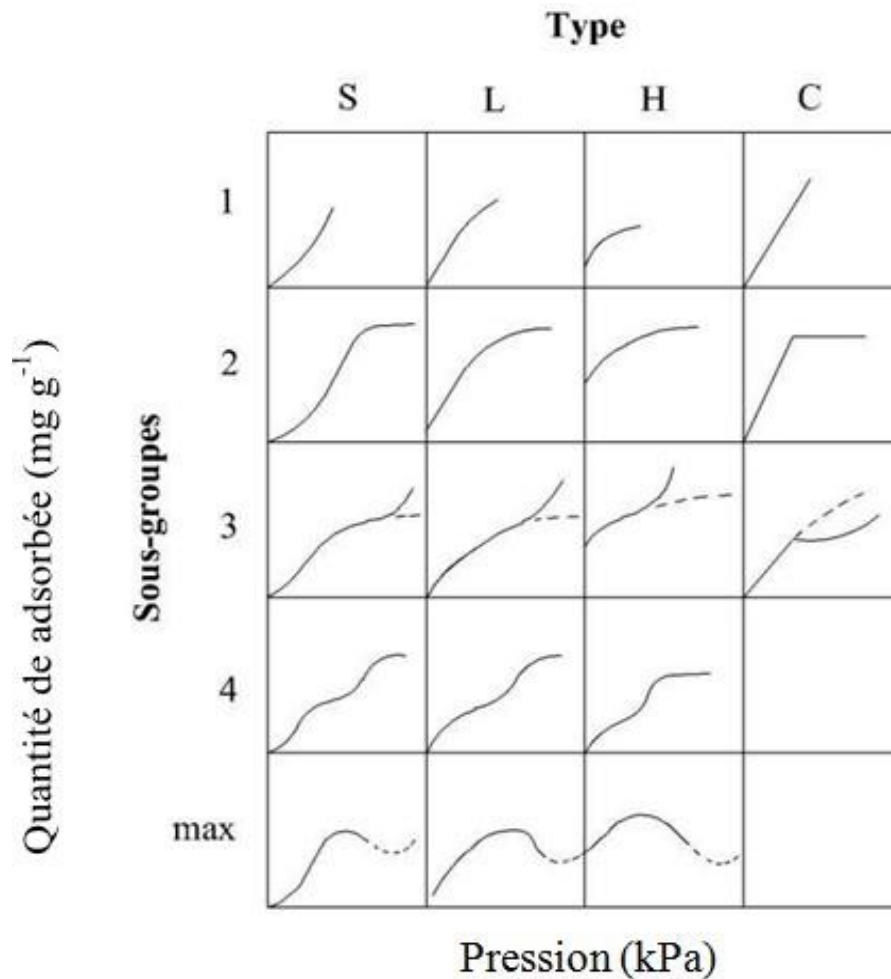
Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

#### **c-Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [12].

#### **d-Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [33].



**Figure II.4 :** Classes des isothermes d'après Gilles et al [13].

S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante)

## II.6.2. Modèle d'isotherme d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour expliquer la relation entre la masse d'un adsorbant fixé à l'équilibre et la concentration à laquelle il se produit. Il s'agit d'une relation non motrice appelée isotherme. En pratique, il a été observé que de grandes quantités d'adsorbants ne peuvent pas lier une quantité illimitée de substances et se saturent. Ce phénomène de saturation ne s'explique pas par toutes les équations. Seules les expressions les plus utilisées sont affichées.

### II.6.2.1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir [14] est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II. 3})$$

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

$q_m$  : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

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

$K_L$  : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption (1/mg) [15].

R représente la constante des gaz parfaits et T la température d'adsorption.

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

❖ Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan [16] (forme I) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (\text{II. 4})$$

❖ Selon la représentation de Weber (forme II) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_e} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (\text{II. 5})$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées  $1/q_e = f(1/C_e)$  (forme I) ou  $C_e/q_e = f(C_e)$  (forme II), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer  $q_m$  et  $b$ . La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence des sites définis d'adsorption;
- Une et une seule entité adsorbée par site;
- Une énergie d'adsorption constante;
- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai.

La "favorabilité" de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel  $R_L$  de Hall [17] et qui se présente sous la forme suivante:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{II. 6})$$

$K_L$  : constante de Langmuir (1/mg)

$C_0$  : concentration initiale (mg/L)

Lorsque  $R_L$  est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque  $R_L = 1$ , défavorable pour  $R_L > 1$  et irréversible si  $R_L = 0$  [18].

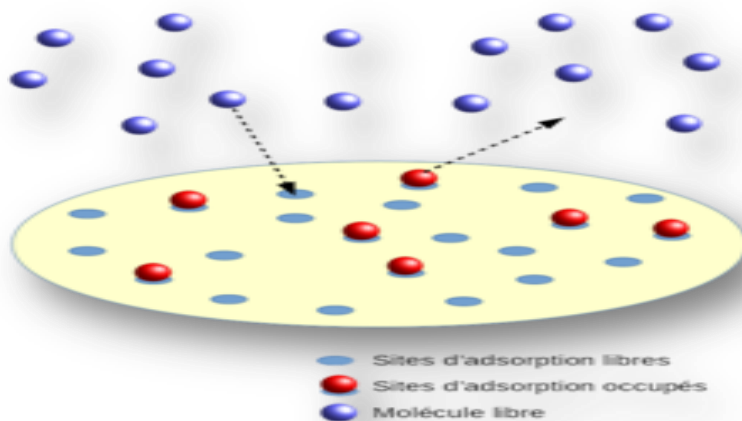


Figure II.5 : Modèle d'adsorption en monocouche

### II.6.2.2. Théorie de BET

Généraliser la théorie de Langmuir. Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé plus tard le modèle BET. La formation de plusieurs couches de molécules adsorbées est envisagée. Compte tenu des interactions gaz-gaz et gaz-solide, chaque molécule adsorbée sur une couche est le site d'adsorption des molécules de la couche suivante (figure II.5) [18].



Figure II.6: Modèle d'adsorption en multicouches [18]

### II.6.2.3. Modèle de Freundlich

Freundlich [19] avait remarqué que souvent la tension superficielle  $\sigma$  en fonction de la concentration  $C_e$  pour un corps dissous est donnée par l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II. 7})$$



avec  $n > 1$

$$\text{Soit } \sigma = f(C_e) \quad (\text{II.8})$$

En dérivant cette équation, on obtient  $d\sigma/dC_e$ , qu'on peut porter dans l'équation de Gibbs, et il vient :

$$\tau = K' \cdot (C_e/R \cdot T) \cdot \alpha C_e^{[(1/n)-1]} \quad (\text{II.9})$$

D'où

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} = \frac{X}{m} \quad (\text{II.10})$$

$K_F$  et  $n$  : les constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé. Des valeurs élevées de  $K_F$  et  $n$  traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car  $q_e$  croît sans limite si  $C_e$  croît.

Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n} \text{Ln}C_0 \quad (\text{II.11})$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\text{Ln}K_F$ .

D'après Halsey [20] :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^{\frac{1}{n}}} \quad (\text{II.12})$$

Pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à concentration initiale  $C_0$  constante et des masses de charbon actif variables ; ainsi  $\text{Ln}q_m$  est la valeur extrapolée de  $\text{Ln}q_e$  pour  $C=C_0$ .

### II.2.3. Modèle de Temkin

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire. Cette linéarité peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante [2]:

$$q_e = B_T \cdot \ln K_T + B_T \cdot \ln C_e \quad (\text{II. 13})$$

D'où :  $q_e$  (mg/g) et  $C_e$  (mg/L) sont respectivement la capacité d'adsorption à l'équilibre et la concentration d'adsorbat à l'équilibre. En outre  $K_T$  (L/mg) et  $B_T$  (J/mol) sont les constantes de Temkin tel que  $K_T$  est une constante d'adsorption et  $B_T$  est une variation de l'énergie d'adsorption. Si l'équation de Temkin est vérifiée,  $K_T$  et  $B_T$  sont déterminés à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente du tracé de ( $q_e$ ) en fonction de  $\ln C_e$ , respectivement [21].

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

En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé une relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques sur les charbons actifs, Dubinin MM. Et Radushkevich LV., (1947). Ce modèle est basé sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel d'adsorption. Ce potentiel représente le changement d'énergie libre entre la phase d'adsorbat et la phase adsorbée.

Le modèle D-R ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir.

L'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) s'écrit [22] :

$$q_e = q_m e^{(-\beta \varepsilon^2)} \quad (\text{II. 14})$$

Sachant que :

$\beta$ : constante reliée à l'énergie d'adsorption pour :  $E = \frac{1}{\sqrt{\beta}}$

$\varepsilon$  : potentiel de Polanyi :  $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$

La forme linéaire ou logarithmique de l'équation précédente est donnée par la relation suivante :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{II. 15})$$

Avec :  $q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;  $q_m$  : la capacité maximale d'adsorption dans les micropores (mg/g) ;. Le tracé de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln(1 + 1/C_e)$ , nous permet d'obtenir la valeur de la capacité maximale d'adsorption  $q_m$  et l'énergie d'adsorption  $E$ . Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption ( $E$ ) calculée à partir de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D– R) fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [21].

- $E < 8$  kJ/mol : la physisorption domine le mécanisme d'adsorption.
- $8 < E < 16$  kJ/mol : l'échange ionique est le facteur dominant.
- $E > 16$  kJ/mol : l'adsorption est dominée par la diffusion intra particule.

## II.7. Cinétique d'adsorption

Des études de cinétique d'adsorption expliquent le taux d'absorption du soluté, qui contrôle clairement le temps de séjour de l'absorption de l'adsorbant, y compris le processus de diffusion interfaciale dans toute la solution. En étudiant l'adsorption d'un composé sur un adsorbant, on peut étudier l'effet du temps de contact sur sa rétention. Le mécanisme d'adsorption dépend des propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant et du processus de transfert de masse.

Par ailleurs, le temps que met une substance pour se fixer sur un adsorbant présente une importance certaine, mais son étude (la cinétique d'adsorption) ne repose pas sur les lois classiques [23].

### II.7.1. Pseudo premier ordre

Dans le cas d'une réaction pseudo premier ordre, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à  $(q_e - q_t)$  et peut donc être décrite par la formule suivante [24]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{II. 16})$$

Où ;

$K_1$  : est la constante de vitesse pour cinétique de pseudo 1 ordre (1/min).

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant (mg/g)

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

La formule linéaire est [24,25] :

$$(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{II.17})$$

### II.7.2. Pseudo-second ordre

La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante [26] :

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (\text{II. 18})$$

Où ;

$K_2$  : constante de vitesse d'adsorption de modèle pseudo 2 ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant t.

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

La formule linéaire donnée par :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} \cdot t + \frac{1}{q_e} \quad (\text{II. 19})$$

### II.7.3. Intra-particule diffusion

Le modèle de diffusion d'intra-particule basé sur la théorie proposée par Weber et Morris est employé pour identifier le mécanisme de diffusion. Selon cette théorie, la prise quart de l'adsorbant change presque proportionnellement avec la racine carrée du temps de contact, [25].

$$q_t = K_{id}t^{1/2} + C_i \quad (\text{II. 20})$$

Où ;

$K_{id}$  : la constante de la diffusion intraparticule de Weber en ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ )

$q_t$  : la quantité adsorbée au temps t ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$C$  : l'interception [25]; représente la valeur de l'épaisseur de couche limite [24].

t: temps (min).

Il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux [27] et qui sont les suivantes :

- Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule.
- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante.
- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macro pores.
- Interaction entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

#### II.7.4. Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogène, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat-adsorbant [28]. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(\beta q_e) \quad (\text{II. 21})$$

Où ;

$\alpha$ : Le taux d'adsorption initiale (mg/g min).

$\beta$  : constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg) [23,24].

#### II.8. Etude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique [24, 29].

La variation ou la transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'enthalpie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), cette variation dépend de l'état initial et l'état final de  $\Delta G^\circ =$  l'enthalpie libre de l'état final - l'enthalpie libre de l'état initial. Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique ( $\Delta H^\circ$ ) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface de l'adsorbant, et un terme entropique ( $\Delta S^\circ$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide sur la surface [25, 29].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.22})$$

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption  $\Delta H^\circ$  est donnée par la relation de Van't Hoff :

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_d \quad (\text{II. 23})$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{II. 24})$$

Avec :

$$K_d = Q_e / C_e ;$$

$K_d$  : Constante d'équilibre.

$\Delta G^\circ$  : L'enthalpie libre ( $\text{KJ.mole}^{-1}$ )

$\Delta H^\circ$  : Variation de l'enthalpie ( $\text{cal/mole}$ )

$\Delta S^\circ$  : Variation de l'entropie ( $\text{J.mole}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

$C_e$  : Concentration initial de l'adsorbat

$C_0$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

T : Température (K)

R : Constante des gaz parfaits.

## II.9.Types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle.

### II.9.1. Charbons actifs

Le charbon actif est produit en pyrolysant du carbone, du charbon de bois ou des matériaux contenant des plantes pour produire du charbon de bois, qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau pour former des structures microporeuses dans des conditions contrôlées. Il existe des centaines de types de charbon actif, selon le précurseur et les conditions de traitement. Il existe aussi du charbon actif dit "chimique" car c'est un adsorbant hydrophobe qui s'active thermiquement en présence de produits chimiques de déshydratation comme l'acide phosphorique et le chlorure de zinc et qui a une surface spécifique de 500-1500  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus [30].

### II.9.2. Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

### II.9.3. L'argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbants.

#### II.9.4. La zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants avec un squelette cristallin d'aluminosilicate tridimensionnel composé de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , et ont la formule générale  $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ . Où M représente le plus souvent un métal alcalin ou un métal alcalino-terreux. Il existe plus de 100 types de zéolithes, qui diffèrent par leur valeur n et leur structure cristalline. Ils ont une structure microporeuse de cavités et de canaux qui leur confèrent des propriétés d'adsorption. Ils se présentent sous forme de poudres, de granulés ou d'extrusions. La surface spécifique ne dépasse pas  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ , mais la sélectivité est bonne [31].

#### II.9.5. L'alumine activée

L'alumine activée est obtenue par pyrolyse éclair du trihydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et donne un produit de composition approximative  $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$  avec une structure poreuse due à la fuite des molécules d'eau. La surface des pores est recouverte de groupements  $\text{Al-OH}$ , et l'adsorption se fait de préférence par des liaisons hydrogène.

Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  [32].

#### II.9.6. Le gel de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements  $\text{Si-OH}$  conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de  $300$  à  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  [33].

#### II.9.7. Adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère dustyrène et du divinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité interchaînes à la structure.

Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  [34].

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

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines: Celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agisse toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent

- ✓ La décoloration des jus sucrés;
- ✓ La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- ✓ Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique)
- ✓ La dessiccation des produits organiques industriels [35].

## II.11. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu définir l'adsorption essentiellement comme une réaction de surface et faire la distinction entre physique et chimisorption. Nous avons également montré différents types d'isothermes d'adsorption et les modèles les plus couramment utilisés pour expliquer ces isothermes. Enfin, j'ai cité quelques matériaux adsorbants d'origines diverses. Parmi ces adsorbants, le plus fréquemment ré pond est le charbon actif [1].



**Références bibliographiques**

- [1] Sedira.N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de magister, en chimie physique et analytique, Option : Environnement et traitement des eaux. Souk-Ahras.
- [2] Hadj Salah N. (2012) Etude de la dégradation photo catalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe thèse de doctorat Faculté de chimie l'Université de Grenoble et l'Université Mentouri de Constantine
- [3] Etienne. R. Marie Hanitriniaina. R et Pierre. R. ( 2 0 1 0 ) Valorisation Chimique du kaolin dans le traitement des eaux : préparation de nouveaux coagulantsminéraux.
- [4] Boutchich M. (2018) Etude de la capacité d'adsorption d'un charbon actif végétal sur le méthyle parabène. Mémoire de Master. Université TAHAR MOULAY de SAIDA.
- [5] Babakhouya N. (2010). Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, mémoire de magistère en génie de l'environnement, option : traitement des effluents industriels, université de Boumerdés, Algérie
- [6] Gunnar. F. Nodberg. Bruce. A. Nodberf F. W. Friberg L. ( 2007) Handbook on the toxicologie of metals. 3eme edition. Academic Press.
- [7] SAGEP. (2006). Traitement de potabilisation des eaux de surface adsorption sur Charbon actif, (EAU DE PARIE) : Document publié par la société anonyme de gestion des eaux de Paris (SAGEP).
- [8] Djidel. T. (2011). Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels, thèse de magister en chimie industriel gestion et contrôle de l'environnement, université Med-BOUDIAF d'Oran.
- [9] Khalfaoui. A. (2012). 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 doctorat en génie de procédés,université de Mentouri de Constantine.
- [10] Nemchi. F. (2006). Modification physico-chimique de deux algues marines Ulve Lactuca et Cystoseira Stricta en vue de l'élimination par adsorption du bleu de méthylène, thèse de magister en environnement et climatologie, université d'Oran.
- [11] Desjardins. R. (1990). Le traitement des eaux. 2<sup>ème</sup> Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal.
- [12] Bouziane N. (2007). Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine.

- [13] Naib N. (2006). Etude de la propriété d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. Mémoire de Magister. Boumerdes
- [14] Langmuir I. (1915). Modeling of adsorption, Phys. Rev. 6.
- [15] Mohan D. K.P. Singh. (2002). Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, Water Research.
- [16] Stumm W. J. Morgan. (1981). Aquatic chemistry, Wiley- interscience, John Wiley et Sons, 2<sup>nd</sup> Edition.
- [17] Weber J. Jr. (1972). Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Weley interscience, N Y.
- [18] Braz, J. Chem. (2009) Eng. vol.26 no.2 São Paulo.
- [19] Barka. (2004). Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Mémoire de fin d'étude, Uuniversité Mentouri à Constantine.
- [20] Freundlich. H. (1906) An adsorption in solution. Z. Physik. Chem. 57.
- [21] Khelifi . O. (2018). Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés. Université 8 mai 1945 – Guelma.
- [22] Zen. S. (2016). Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie. Thèse de Doctorat. Université 8 mai 1945 de Guelma.
- [23] Senthil Kumar P. Abhinaya R.V GayathriLashmi K. Arthi V. Pavithra R. sathyselvabala V. Dinesh Karupha S. and. sivanesan S. (2011). Adsorption of méthylène bleu dye from aqueous solution by agricultural waste: Equilibrium, thermodynamics, Kinetics mechanism and process design. Colloid J.
- [24] Hamouche. A. (2013) Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels; thèse de Doctorat. Boumerdes.
- [25] Baccar R. Blanquez P. Bouzid J. Feki M. attiya H. Sarra M. (2013). Modeling of adsorption isotherme and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from au agricultural by product. Fuel process. technol.
- [26] Mckay Y. S. HO.G. (1998) Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. Ads. Sci. technol.
- [27] Ubago-Perez. R. Carraxo-Marin. F. Fairen-Jinenez. D. Moreno- Castilla. (2006). Granular C. and monolithic activated carbon from KOH activation of olive stones. Miropor. Mesopor. Mater.
- [28] Elovich S.Y. and O.G. Larionov. (1962). Translated from Izvestiya akademi Nauk SSSR,

Otdelenie khimicheskikh Nauk.

[29] Makhoukhi. B. (2008) Modification de la bentonite par divers sels organiques- Application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles. Thèse de doctorat, Tlemcen.

[30] Halsey G.D. (1952). The role of surface heterogeneity, *Advances Catalysis*.

[31] Fiani. (2000). Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur, INPG-EMSE. Saint-Etienne. France.

[32] Barrer (1978). Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press.

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

[34] Moreno-castilla C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials. Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

[35] Chittour C. E. (2008). Physicochimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide.

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

# CHAPITRE III

## Matériels et méthodes

### III.1. Introduction

Afin d'étudier l'efficacité de l'adsorption du cadmium par le charbon actif de base naturel, nous avons choisi comme précurseur pour la préparation du charbon actif les algues marines de variété largement abondante au niveau de la région de TIZI OUZOU. De plus, une approche expérimentale a été reprise pour présenter le bio-sorbant, et une autre section contient les protocoles d'analyse correspondant à des expériences en batch pour l'étude de l'adsorption des métaux lourds.

### III.2. Réactifs et matériels utilisés

#### III.2.1. Réactifs utilisés

- Nitrate du cadmium tetrahydrate  $CdN_2O_6 \cdot 4H_2O$  ;  $M = 308,47$  g/mol de marque BIOCHEM.
- Acide chlorhydrique HCl concentré (1,19 g/cm<sup>3</sup>, solution à 37 %) de marque MERCK.
- Acide nitrique HNO<sub>3</sub> ; (M=63,01 g/mol, solution à 65 %) de marque MERCK.

#### III.2.2. Matériels utilisés

##### A. Appareillage

Lors de différentes manipulations on a utilisé les appareils suivants :

- Balance analytique de marque KERN PCB.
- Spectromètre infrarouge ATR GOLDEN GATE SPECAC.
- Spectrophotomètre d'absorption atomique AANALYST 400 PERKIN ELMER.
- Des agitateurs thermiques à vitesse d'agitation réglable de marque AGIMATIC-N .
- Une étuve de marque HERAEUS.
- Un pH mètre de marque NAHITA MODEL 903
- Centrifugeuse.
- Thermomètre électronique.
- Mortier en porcelaine.
- Quatre tamis de diamètre: de 0,50 mm, 0,45 mm, 0,40 mm et 0,35 mm.
- Broyeur de marque FRITSCH
- Four de marque CONTROLAB

### III.3. Matériaux utilisés comme adsorbants

#### III.3.1. Les Algues marines

Les algues sont des êtres vivants capables de photosynthèse dont le cycle de vie se déroule généralement en milieu aquatique. Elles constituent une part très importante de la biodiversité et la base principale des réseaux trophiques des eaux douces, saumâtres et marines. Diverses espèces sont utilisées pour l'alimentation humaine, l'agriculture ou l'industrie.

Les algues ne constituent pas un groupe évolutif unique, mais désignent toute une série d'organismes pouvant appartenir à des groupes phylogénétiques très différents. On a choisi pour cette étude la *Cystoseira Sedoides* [1].

##### III.3.1.1. Présentation du genre *Cystoseira*

Ce sont des algues brunes buissonnantes, photophiles de grande taille, constituées d'un ou plusieurs troncs, portant de nombreuses ramifications, elle colonise les rochers éclairés et battus de l'étage infralittoral de la méditerranée, ce sont des espèces très longévives (plusieurs dizaines d'années). Les plus grandes des *Cystoseires* méditerranéennes peuvent dépasser 1m de hauteur.

L'espèce qui a fait l'objet de notre étude est la *Cystoseira sedoides*, Sur le plan systématique, la *Cystoseira sedoides* occupe une position qui figurent dans le tableau ci-dessous [1]:

**Tableau III.1** : Classification taxonomique.

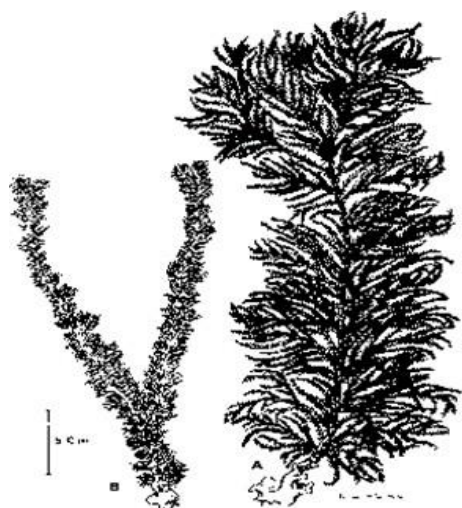
<b>Règne</b>	Végétal
<b>Embranchement</b>	Phaeophyta
<b>Classe</b>	Fucophyceae
<b>Ordre</b>	Fucales
<b>Famille</b>	<i>Cystoseiraceae</i>
<b>Genre / Espèce</b>	<i>Cystoseira sedoides</i>

Le type de thalle de cette espèce est monopodial cylindrique, à l'aspect d'un sedum, avec rare présence de 2-3 axes dressés. Il mesure jusqu'à 1 m de long et possède des ramifications caractéristiques, (Fig. III.1) brunâtres et non irisées, sans vésicules aériennes, mais avec des cryptes pilifères. L'axe cylindrique simple a jusqu'à 1 m de long, et un diamètre de 3-10 mm, avec un sommet non saillant et fixé au substrat à travers un disque rond.

D'autres caractéristiques de la *Cystoseira sedoides*, sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau III.2:** Autres paramètres de la *Cystoseira sedoides* [2].

Paramètre	Information
Profondeur	0,30-1,5 m dans l'environnement exposé aux Vagues
Température	14-20 °C
Salinité	36 -37 ‰
Taille	20-100 cm
Durée de vie	Espèces pluriannuelles pérennes
Indicateur de l'environnement spécifique	Il indique la présence d'eaux froides de la branche sud du courant atlantique entrant
Sensibilité à des acteurs dérangeants particuliers	Pollution des eaux de mer superficielles et reproductibilité du substrat rocheux de l'infralittoral supérieur
Fréquence de reproduction	Annuel, en automne



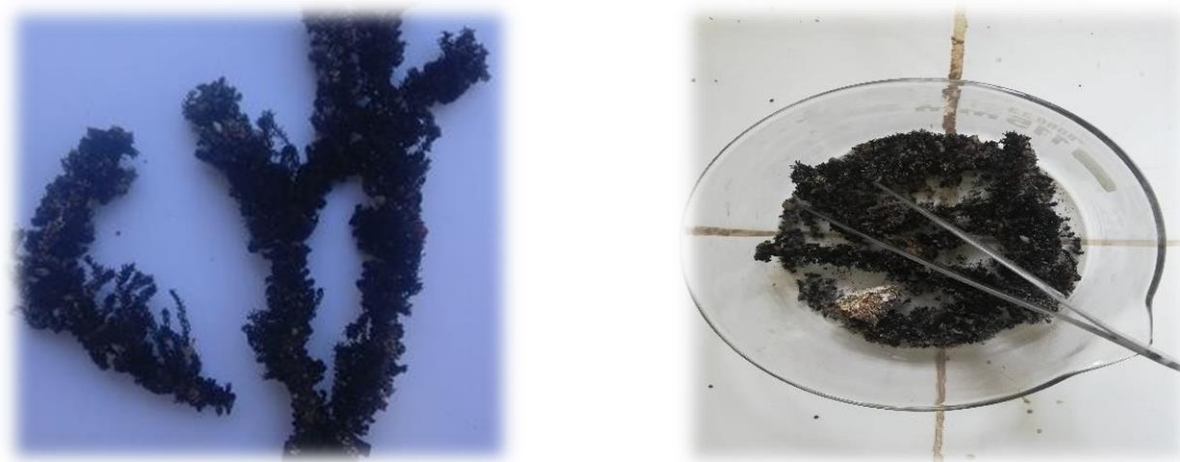
**Figure III.1 :** *Cystoseira sedoides* [2].

**III.3.1.2. Récolte et préparation des algues**

L'adsorbant utilisé est le charbon actif préparé à partir d'algue brune endémique des côtes d'Algérie, la *Cystoseira sedoides* de la famille des *Cystoseiracées*, cette algue est récoltée sur la côte de Tizi Ouzou en mois de décembre, comme elle pourrit très rapidement, elle a été nettoyée sur place, lavée à l'eau de mer et rincée abondamment à l'eau distillée. Elle est ensuite transportée au laboratoire dans une glacière pour être séchée à l'ombre pendant un temps, puis broyées dans un broyeur et un mortier en porcelaine et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains, tamisées pour obtenir des particules dont le diamètre situe entre 0,4 et 0,5 mm, Ensuite on stocke la biomasse dans un récipient en plastique hermétique jusqu'à utilisation pour préparation du charbon actif.



**Figure III.2 :** Algue récoltée [2].



**Figure III.3 :** L'algue après séchage [2].





Figure III.4 : Le broyage d'algue.



Figure III.5 : Tamisage du broyat d'algue.

### III.3.2. Charbon actif

Le charbon actif est un matériau poreux, il possède des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Les principaux paramètres qui permettent de caractériser un charbon actif sont : la surface spécifique, le volume et la taille des pores [3].

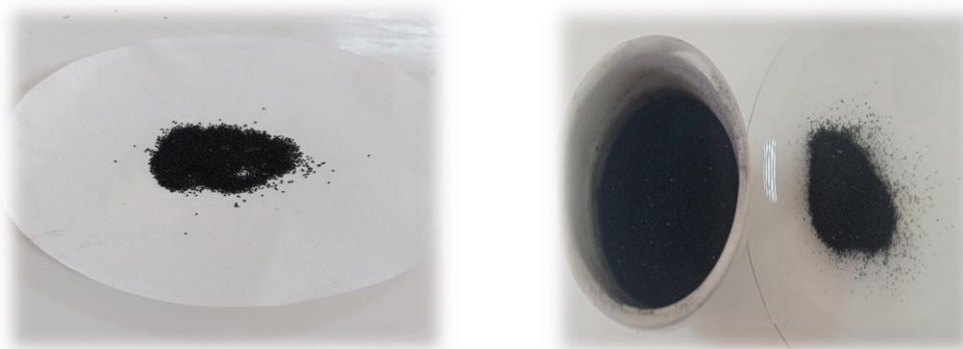


Figure III.6 : Charbon actif préparé.

### III.3.2.1. Procédés de préparation du charbon actif

Le charbon actif est un matériau carboné poreux fabriqué à partir de matières premières végétales et minérales. Le charbon actif peut être fabriqué à partir de matériaux peu coûteux, riches en carbone et pauvres en minéraux. Cependant, l'utilisation du charbon actif dans le traitement de l'eau nécessite une certaine qualité du produit pour rendre justice aux différents usages. Ces qualités dépendent de la matière première. Les principales sources sont le bois, le noix de coco, le lignite et la tourbe. Une grande partie de l'effort de recherche actuel porte sur la possibilité d'utiliser de nouveaux précurseurs de charbon actif comme sous-produits agricoles (noyaux d'olives, coques d'amandes, etc.) ou déchets industriels (pneus de récupération). Le recyclage de divers déchets tels que l'industrie pétrolière et les huiles de graissage connaît actuellement un essor important. Les principales étapes de la préparation sont : activation (physique et chimique) et carbonisation [4].

#### III.3.2.1.1. Procédés de carbonisation

La carbonisation est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées 600°C pendant 3 heures. Cette étape permet l'élimination d'une partie des hétéro-éléments (oxygène, hydrogène, azote) sous forme de gaz ainsi que la formation d'un produit carboné solide de structure poreuse [4].



**Figure III.7 :** Four et creuset de calcination.

#### III.3.2.2. Rendement de la préparation et perte de masse

Le rendement est une mesure importante de la faisabilité de la production de charbon actif à partir d'un procédé donné et dans des conditions bien déterminés. C'est un indicateur de la performance d'un procédé de production, notamment à l'échelle industrielle.

### III.4. Préparation des solutions métalliques

Afin d'effectuer les études d'adsorption des métaux lourds nous avons simulé une eau polluée en préparant une solution mère de cadmium de concentration  $C = 10^{-2}$  M cette dernière est préparée en dissolvant une quantité déterminée de nitrate de cadmium ( $\text{CdN}_2\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ ) dans de l'eau distillée.

Ci-dessous, le calcul pour la préparation d'une solution de Cd (II) à  $10^{-2}$  M.

$$m = \frac{C \cdot V \cdot M}{\text{purté}}$$

On souhaite préparer 100 ML de  $\text{CdN}_2\text{O}_6$  à une concentration  $C = 10^{-2}$  M.

Masse molaire :  $M_{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 308$  g/mol, Pureté = 99% , volume  $V = 0,1$  L

$$m = \frac{0,01 \times 0,1 \times 308}{0,99} = 0,311\text{g}$$

On trouve :  $m(\text{CdN}_2\text{O}_6) = 0,311$  g

On pose le verre de montre sur la balance analytique et on effectue la tare. On pèse précisément la masse de sel qui est 0,311 g. On introduit le soluté dans une fiole jaugée de 100 mL à l'aide d'un entonnoir et on remplit la fiole jaugée jusqu'aux trois quarts de la fiole avec de l'eau distillée et on agite pour dissoudre le soluté. On complète le volume en ajoutant de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. A la fin, on ferme la fiole jaugée avec son bouchon et on agite pour homogénéiser la solution.



**Figure III.8 :** La solution mère préparée.

Afin d'utiliser la même concentration de cation dans l'étude de l'adsorption. La solution fille de cadmium est préparée par dilution de solution mère de nitrate de cadmium, nous avons suivi la procédure de calcul et de préparation suivante :

### III.4.1. Calcul des concentrations massiques

#### a. Calcul de pourcentage du cadmium dans le sel

$$\%Cd = \frac{\text{masse molaire de Cd}}{\text{masse molaire totale de sel}} \times 100$$

$$\%Cd = \frac{112,411}{308,47} \times 100$$

$$\%Cd = 36,441 \%$$

#### b. Calcul de la concentration massique du cadmium dans la solution mère

$C_{\text{massique}} = \text{concentration (mol/L)} \times \text{masse molaire (g/mol)}$

$$C_{m(Cd)} = 10^{-2} \text{ mol/L} \times 112,411 \text{ g/mol}$$

$$C_{m(Cd)} = 1,12411 \text{ g/L}$$

#### c. Calcul du volume à prélever de la solution mère $CdN_2O_6$

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$1124,11 \text{ mg/L} \times V_1 = 50 \text{ mg/L} \times 1000 \text{ mL} \quad V_1 = 44,47 \text{ mL}$$

On préleve à l'aide d'une pipette graduée 44,47 mL de la solution mère  $CdN_2O_6$  à la concentration  $10^{-2}$  M et on ajoute de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 1000 mL.



**Figure III.9 :** La solution fille préparée.

### **III.5. Protocole expérimental pour l'étude d'adsorption en Batch**

L'étude de l'adsorption du cadmium sur le charbon actif préparé a été procédée en batch, (Fig. III.10). Cette méthode consiste à réaliser des essais dont le principe est la mise en contact d'une certaine quantité d'un adsorbant avec un volume donné d'une solution de polluant dans un dispositif, sous l'effet d'une agitation pendant un certain temps et aux conditions expérimentales bien déterminées. Ensuite, les deux phases sont séparées par filtration et centrifugation. Les concentrations des éléments d'intérêt dans le filtrat sont quantifiées par la SAA.

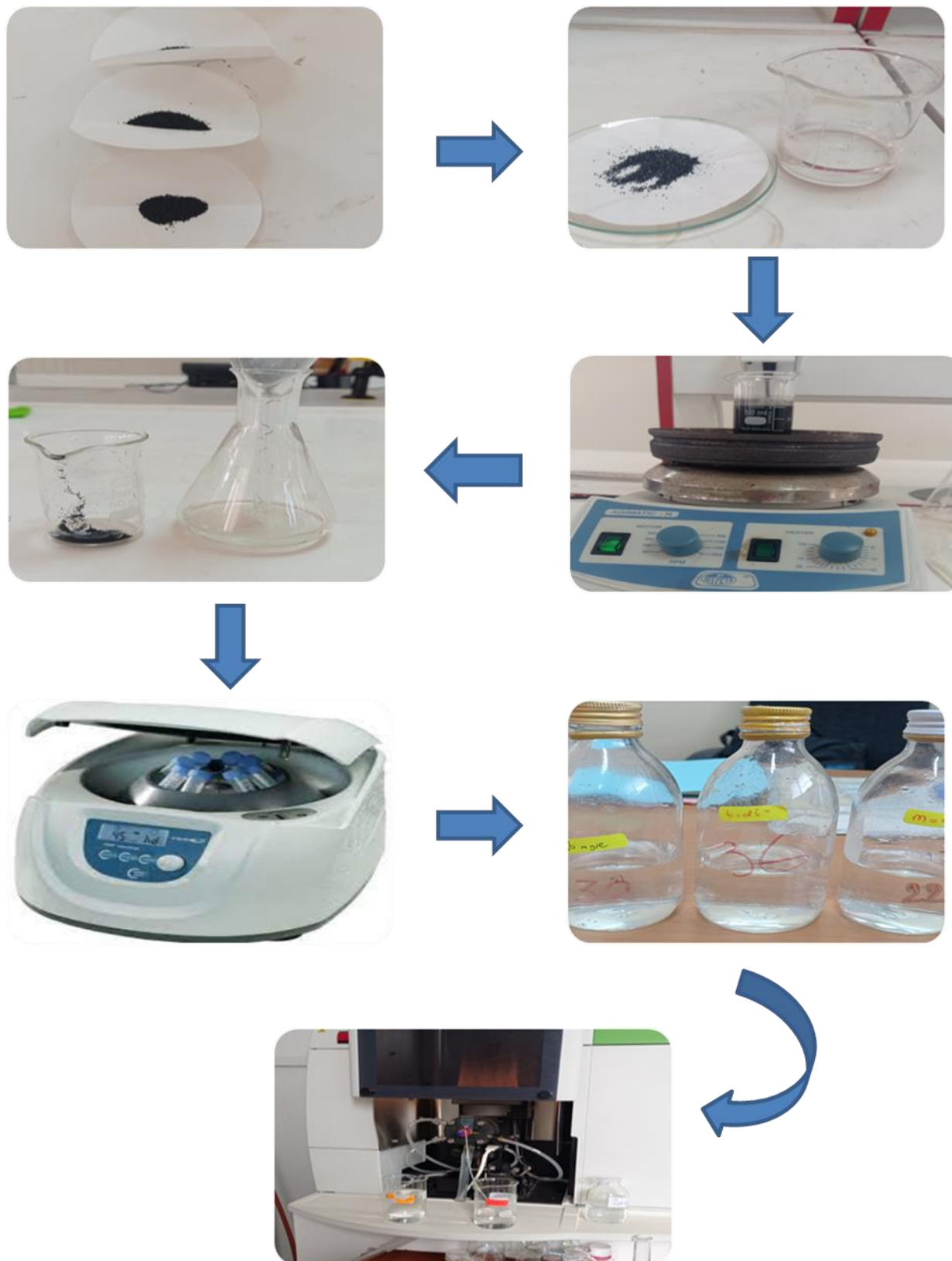


Figure III.10: Procédé expérimental de l'adsorption.

### **III.5.1. Optimisation des conditions d'adsorption des ions de cadmium sur le charbon actif préparé**

Pour améliorer le pouvoir d'adsorption de charbon actif préparé vis-à-vis des ions métalliques de cadmium (II), nous avons opté à l'optimisation des conditions opératoires suivantes : temps de contact, la dose de l'adsorbant, concentration initiale du métal, pH et température.

Les procédures expérimentales de ces évaluations suivront la même méthodologie qui consiste à mettre en œuvre des expériences en « batch » où 0,5g de support a été introduit en contact avec 25 ml de la solution de polluée (50 mg/L) dans des béchers, pré-équilibré à la température ambiante pour les solutions des ions puis agités à 300 tr/min pendant le temps indiqué (3 heures, sauf si une autre condition est spécifiée). Ensuite ont été séparé par kit de filtration et centrifugation à la vitesse de 4000 tr/min pendant 10 minutes. Les échantillons de la solution traitée et après avoir effectué la dilution adéquate sont acidifiés (quelques gouttes d'acide nitrique) et on conserve le filtrat au réfrigérateur jusqu'au dosage par absorption atomique et du broyat par spectroscopie infra rouge.

#### **III.5.1.1. Effet du pH**

Pour l'étude de l'effet du pH, des expériences d'adsorption ont été effectuées en mélangeant 0,5 g de charbon actif avec 25 ml de concentration de 50 mg L<sup>-1</sup> d'une solution des ions de Cd(II). Le pH des différentes solutions a été ajusté entre 2 et 10 par addition des solutions de HCl (0,1 M). Les solutions ont été agitées pendant 180 minutes à la température ambiante et avec une vitesse d'agitation égale à 300 tours par minute (tpm). Enfin les échantillons sont séparés du solide par filtration, centrifuger et conservé jusqu'à l'analyse de la concentration des cations métalliques résiduelle par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et du broyat par spectroscopie infrarouge.

#### **III.5.1.2. Effet de la concentration et étude des isothermes**

Pour l'étude de l'effet de la concentration initiale en cadmium et l'étude des isothermes d'adsorption, des solutions en cadmium avec des concentrations variant de 25 à 200 mg L<sup>-1</sup> ont été mélangées avec 0,5 g du charbon actif préparé sous une agitation magnétique à 300 tpm pendant 180 minutes et à température ambiante. Plusieurs modèles d'isothermes ont été appliqués sur nos résultats expérimentaux, pour décrire le phénomène d'adsorption des ions de cadmium sur le charbon actif préparé. A la fin les échantillons sont séparés du solide par filtration, centrifuger et conservé jusqu'à l'analyse de la concentration des cations métalliques résiduelle par spectroscopie d'absorption atomique et du broyat par spectroscopie infrarouge.

### III.5.1.3. Effet de la température et étude thermodynamique

L'effet de la température a été étudié dans la gamme de 25 °C jusqu'à 55 °C, en mélangeant 0,5g de charbon actif préparé avec 25 ml d'une solution de concentration 50 mg L<sup>-1</sup> à pH initial (10), plongées dans un bain thermostaté pour garder la température étudiée constante. On agite le mélange à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 180 min avec une vitesse égale à 300 tpm. Enfin les échantillons sont séparés du solide par filtration, centrifuger et conservé pour analyse.

### III.5.1.4. Effet de la masse des supports

Pour l'étude de l'influence de la quantité de l'adsorbant sur l'adsorption de cation métallique on a introduit différentes masses (0,2 g à 3 g) de charbon actif dans 25 mL d'une solution artificielle de métal contenant les ions de Cd<sup>2+</sup> à concentration égale à 50 mg/L. L'agitation est assurée durant 180 minutes (temps d'équilibre) à une vitesse de 300 tr/min et à une température ambiante. Aucun ajustement de pH n'a été fait. Enfin les échantillons sont séparés et conservé pour analyse.

### III.5.1.5. Effet du temps de contact

Pour l'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption des cations métalliques, on mélange 25 ml de la solution artificielle de métal cadmium à concentration initiale égale à 50 mg/L avec 0,5 g du charbon actif. L'ensemble est agité à une vitesse de 300 tr/min pendant différents temps de contact variant de 1 minute jusqu'à 180 minutes. Enfin, on conserve le filtrat et le substrat pour analyse.

## III.6. Méthodes d'analyse

Dans notre travail, nous avons utilisé la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) pour le dosage du filtrat (surnageant), et la spectroscopie Infra-Rouge (IRTF) pour l'analyse du support.

### III.6.1. Spectrométrie d'absorption atomique (Analyse du filtrat)

Le spectrophotomètre d'absorption atomique utilisé est de type AAnalyst 400 Perkin Elmer au Laboratoire de recherche d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) à l'Université 8 mai 1945 - Guelma, il s'agit de spectrophotomètre avec une atomisation en flamme air-acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments, sa température est de 2300°C environ. C'est une technique d'analyse plus précise et la plus



employée. Elle étudie l'absorption de la lumière par l'atome libre, c'est-à-dire lorsque celui-ci voit l'énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'un orbital électronique à un autre [5].

### III.6.1.1. Principe de fonctionnement

Le principe de cette technique connue depuis un siècle, est basé sur l'adsorption d'un atome libre en vapeur de l'énergie sous forme de lumière de longueur d'onde spécifique pour se mettre un état excité. Des atomes libres sous forme de vapeur monoatomique sont donc susceptibles d'absorber des radiations spécifiques, on utilise pour cela une lampe à cathode creuse de même nature que l'élément à doser. L'absorbance de ce faisceau est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

Par ailleurs, la loi de Beer-Lambert établit une relation directe entre l'absorbance d'un échantillon et sa concentration de l'élément recherché [5].

$$A = k.l.C = \log (I_0/I)$$

Avec:

A: Absorbance.

k : Coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser.

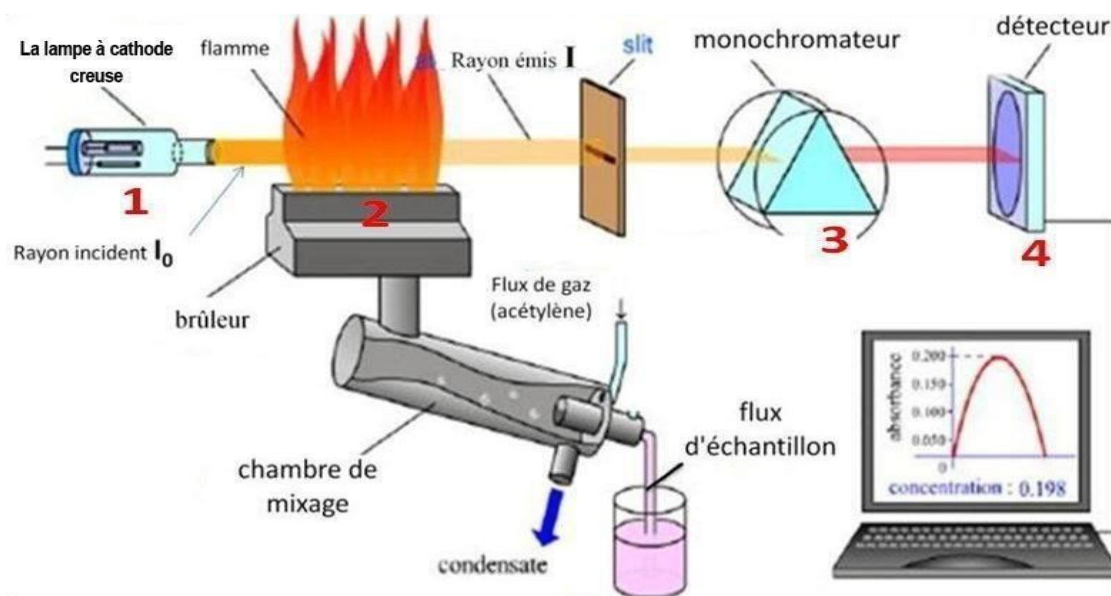
l : Trajet optique (cm).

C : Concentration (mol/L).

$I_0$  : Intensité initiale.

I : Intensité finale.

L'analyse nécessite une courbe d'étalonnage. En effet, avant de passer les échantillons, on mesure l'absorbance des solutions étalons dont on connaît les concentrations en élément(s) recherché(s). Ainsi, avec plusieurs solutions étalons de concentrations connues, il est possible de tracer la courbe donnant l'absorbance en fonction de la concentration de l'élément. Par la suite, lorsque nous analysons un échantillon, l'appareil se réfère à cette courbe d'étalonnage pour déduire et indiquer la concentration de l'élément recherché. Il est nécessaire, pour que les analyses soient efficaces et précises, que la courbe d'étalonnage couvre un intervalle de concentrations qui comprend les concentrations des échantillons. Lorsque la concentration de l'échantillon est supérieure à celle de la plus grande valeur de la courbe d'étalonnage, on procède à la dilution de notre échantillon [6].



**Figure III.11** : Schéma de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme.

En spectroscopie d'absorption atomique dite en flamme, l'échantillon est aspiré à travers une fine capillaire, cette aspiration s'effectue à l'aide d'un gaz (l'air) ou Comburant. Le capillaire amène la solution dans le nébuliseur dont le rôle est de produire un aérosol solution-gaz dans lequel les gouttes sont les plus fines possible. Le nébulisât est mélangé avec un complément d'air et avec le combustible le plus souvent de l'acétylène dans une chambre de pré mélange. C'est ce mélange qui va arriver à la base du brûleur (très allongé) et pénétrer ensuite dans la flamme laminaire ou s'effectuera l'atomisation. Dans la Flamme se produit l'évaporation du solvant, la fusion puis l'évaporation des composés métalliques, et enfin une dissociation moléculaire libérant les atomes qui peuvent alors absorber [7].



**Figure III.12** : Spectrophotomètre d'absorption atomique AAnalyst 400 Perkin Elmer (L.A.I.G.M).

### III.6.2. Spectroscopie Infra-Rouge (Analyse du support)

Les techniques de spectroscopie Infra-Rouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires [8], est divisé en trois zones :

- Proche infrarouge :  $\lambda=0,8$  à  $2,5$  mm (ou  $\nu = 4000$  à  $12500$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- Moyen infrarouge :  $\lambda=2,5$  à  $25$  mm (ou  $\nu = 400$  à  $4000$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- Lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000$  mm (ou  $\nu=10$  à  $400$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infra-Rouge ATR GOLDEN GATE SPECAC du laboratoire de génie mécanique à l'Université 8 mai 1945 – Guelma.



**Figure III.11:** Spectroscopie infrarouge ATR GOLDEN GATE SPECAC.

### III.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé la méthodologie de l'expérimentale ainsi que le matériel et les méthodes utilisés pour l'étude de l'adsorption du cadmium par le charbon actif préparé à partir de la *Cystoseira sedoides*.

**Références Bibliographiques:**

- [1] Schmidt R. (1999). Comportement des matériaux biologiques : applications en médecine et biotechnologie. Presses polytechniques et Universitaires. Vol 7. Paris.
- [2] Brouk A. (2021) Etude de l'adsorption du cuivre et cadmium sur une algue marine et sur le charbon actif. Mémoire de Master. Université 8 Mai 1945 - Guelma.
- [3] Sedira N. (2013), Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Thèse de Magister en chimie physique et analytique, université de Mohamed Chérif Massaaadia Souk-Ahras.
- [4] Khelifi O. (2018). Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés. Université 8 mai 1945 - Guelma.
- [5] Tizaoui K. (2019). Elimination des métaux lourds par une argile Marneuse : Application aux traitements des lixiviats des déchets urbains "CET de Saf-Saf ". Thèse de Doctorat. Université Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen
- [6] Essalhi I., Benahcene I. (2020). Adsorption compétitive des métaux. Mémoire de Master. Université 8 Mai 1945 - Guelma.
- [7] Péré J.P. (1999). Techniques spectroscopiques en biochimie analytique : Centre Régionale de Documentation Pédagogique d'Aquitaine, 150p. Biologie et technique.
- [8] Bensaha S. (2010). La décontamination des eaux usées sur un support naturel. Thèse de magister. Université Aboubeker Belkaid - Tlemcen.

# CHAPITRE IV

## Résultats et discussions

### IV.1. Introduction

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

### IV.2. Effets de la carbonisation sur le rendement du charbon actif préparé

Le rendement de la préparation du charbon actif est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu à partir de l'algue ( $W_1$ ) à celui de l'algue brut séchée ( $W_0$ ), il est calculé par l'équation suivante :

$$\text{Rendement \%} = \frac{W_1}{W_0} \cdot 100$$

**Tableau IV.1** : Rendement de synthèse de charbon actif.

Masse initiale (g)	Masse finale(g)	Rendement (%)
10	3.38	33.8

On fixant la température de calcination à 600°C et un temps de maintien à cette température de (3 heures), le rendement du charbon actif préparé est de l'ordre 33.8 %.

### IV.3. Etude des paramètres d'adsorption du Cadmium par le charbon actif issu d'algue

Dans cette partie nous utiliserons les abréviations suivantes :

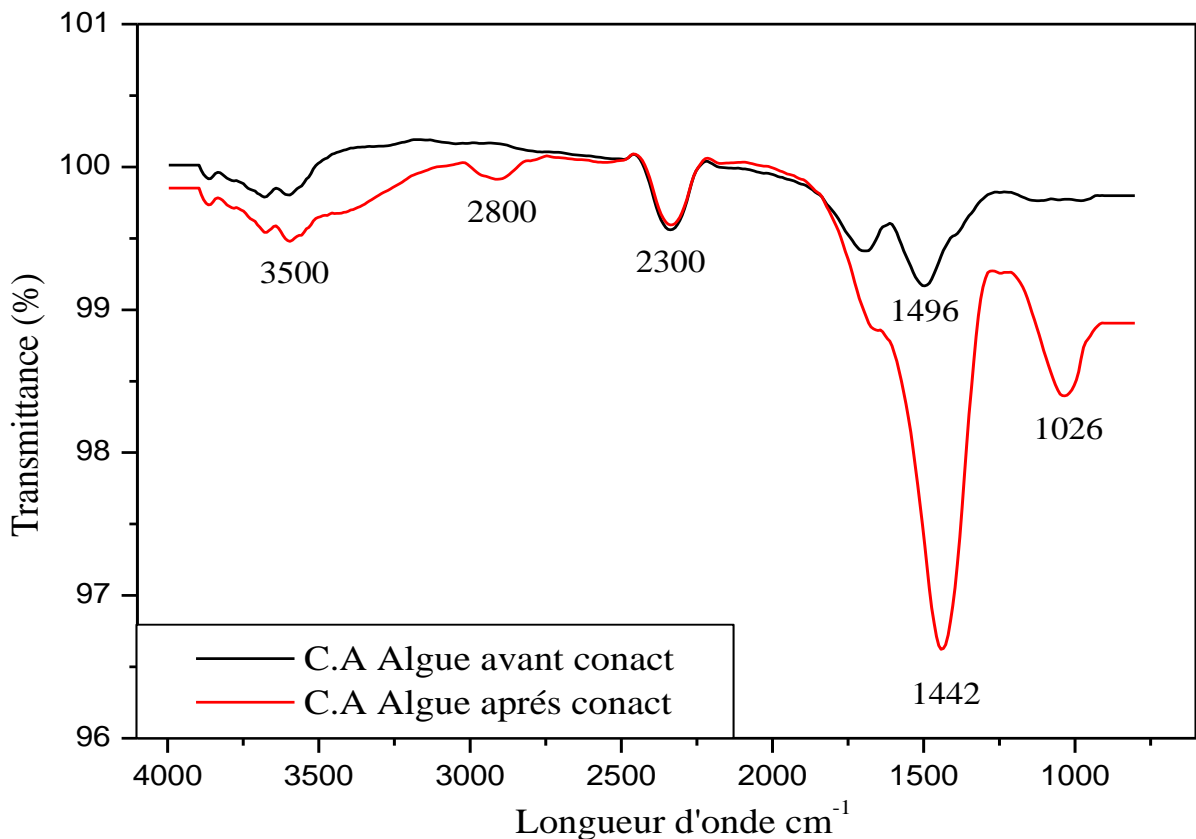
Cd/C.A Alg : Adsorption du cadmium sur charbon actif issu d'algue.

Cd/C.A Ind : Adsorption du cadmium sur C.A Industrielle.

On utilisera aussi le terme de bio-sorption pour le charbon actif issu de la biomasse (Algue) et adsorption pour le charbon actif industrielle utilisé à titre comparatif (taux d'élimination) [1].

### IV.3.1. Analyse du charbon actif préparé

L'efficacité du traitement de la solution est liée au nombre des sites présents au niveau du support leur accessibilité et leur affinité vis-à-vis de l'espèce métallique à éliminer. L'analyse par Spectroscopie Infrarouge à Réflexion Totale Atténuée (IRTF-RTA) du C.A Alg, avant et après mise en contact avec la solution contaminée a pour but de révéler la présence des groupements fonctionnels caractéristiques susceptibles de fixer les espèces métalliques.



**Figure IV.1** : Spectre infrarouge du charbon actif d'algue avant et après mise en contact avec la solution de cadmium.

L'examen des spectres Infrarouges du C.A/algue (Fig. IV.1) met en évidence la présence d'une bande large de faible intensité entre 3000 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Cette zone correspond à l'absorbance des groupements carboxyles et alcools capables de fixer les métaux lourds [2]

- Une bande peu intense à 2800  $\text{cm}^{-1}$  relative à l'élongation du groupement C–H,
- Une bande intense entre 1 392 - 1 506  $\text{cm}^{-1}$  qui sont à mettre en relation avec les déformations C-H,
- La bande à 1026  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la déformation des groupements C-O aliphatiques.



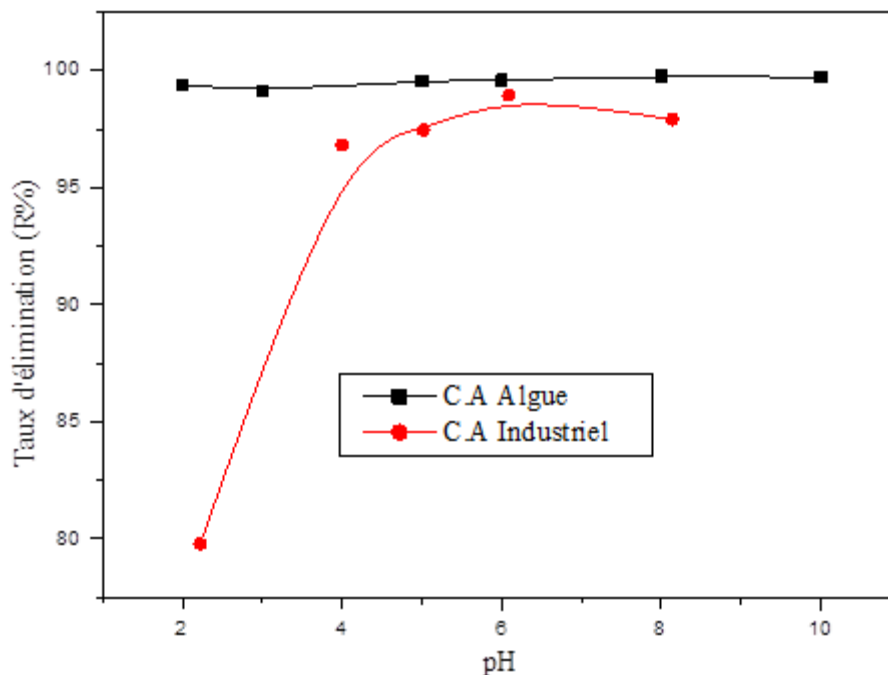
Le spectre enregistré est fortement dominés par les bandes de vibration entre 500 et 1600. Les résultats obtenus montrent que les C.A Algue Avant et après contact sont riches en sels minéraux [3].

Cependant, les pics sont plus intenses dans le cas des C.A Algue après contact par rapport au spectre avant contact ainsi que l'apparition de deux pics après contact le premier à  $1026\text{ cm}^{-1}$  et le deuxième à  $2300\text{ cm}^{-1}$  probablement dû à la fixation de métaux lourds .

### IV.3.2. Analyse du filtrat par adsorption atomique à la flamme.

#### IV.3.2.1. Effet du pH

La figure IV.2, illustre l'effet du pH sur la bio-sorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  par le charbon actif de la *Cystoseira* et l'adsorption du même cation par le charbon actif industrielle dans un intervalle allant de 2 à 10.



**Figure IV.2** : Effet du pH sur la bio-sorption et l'adsorption du Cadmium par le charbon actif issu de la *Cystoseira* et par le charbon actif industrielle. (m : 0,5 g, V : 25 mL,  $C_0$  : 50 mg/L, t : 180 min, pH : Varie de 2 à 10).

Les résultats illustrés sur la courbe obtenue avec Cd/C.A Algue montrent que le taux d'élimination du cadmium est généralement très peu influencé par la variation du pH. Le C.A d'algue a un caractère basique. Les essais ont révélé une augmentation du pH de toutes les solutions de cadmium vers les valeurs basiques quelque soit le pH initial.

Dans notre travail le pH normal de la solution sans correction (pH=6,5) été adopté pour la

réalisation des tests d'adsorption

Toute fois le taux d'élimination pour Cd/C.A Algue et nettement supérieur

Le taux d'élimination maximal obtenus pour le charbon actif issu d'algue est de  $R= 99,78\%$  ce produit a un  $pH = 8$  et la plus faible valeur est enregistrée à un  $pH=3$  ( $R=99\%$ ).

On comparant les résultats avec un travail antérieur [1]. La courbe obtenue avec le charbon actif comme support est composée de deux parties bien distinctes.

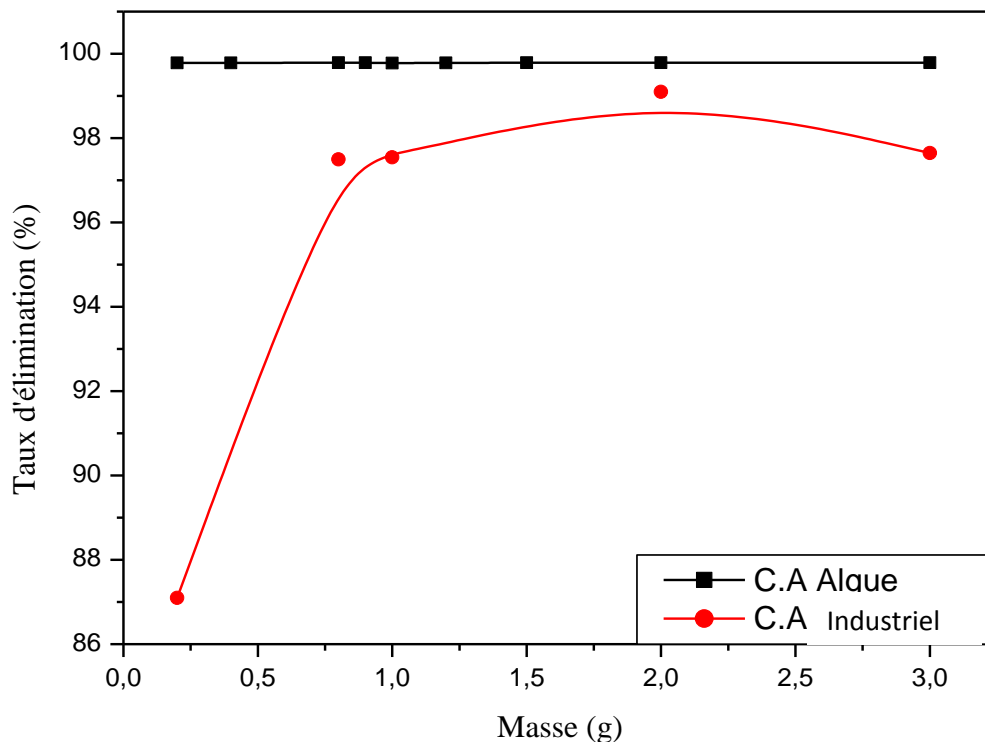
La première située dans un intervalle de pH variant de 2 à 5 correspond à une augmentation progressive de la capacité de rétention en fonction de l'augmentation du pH.

La deuxième correspond à une phase de stabilisation du taux d'élimination et qui commence à partir d'un  $pH=5$ .

#### IV.3.2.2. Effet de la masse optimale des supports

La figure IV.3 montre que, le meilleur rendement de rétention est obtenu en utilisant une masse de 2 g dans le cas Cd/C.A Ind et 1,5 g pour le Cd/C.A Algue.

Pour le charbon actif le taux d'élimination du cadmium est de l'ordre de 99 %, alors que pour Le charbon actif issu de la *Cystoseira*, la valeur est de l'ordre de 99,79 % pour une masse de 1,5.

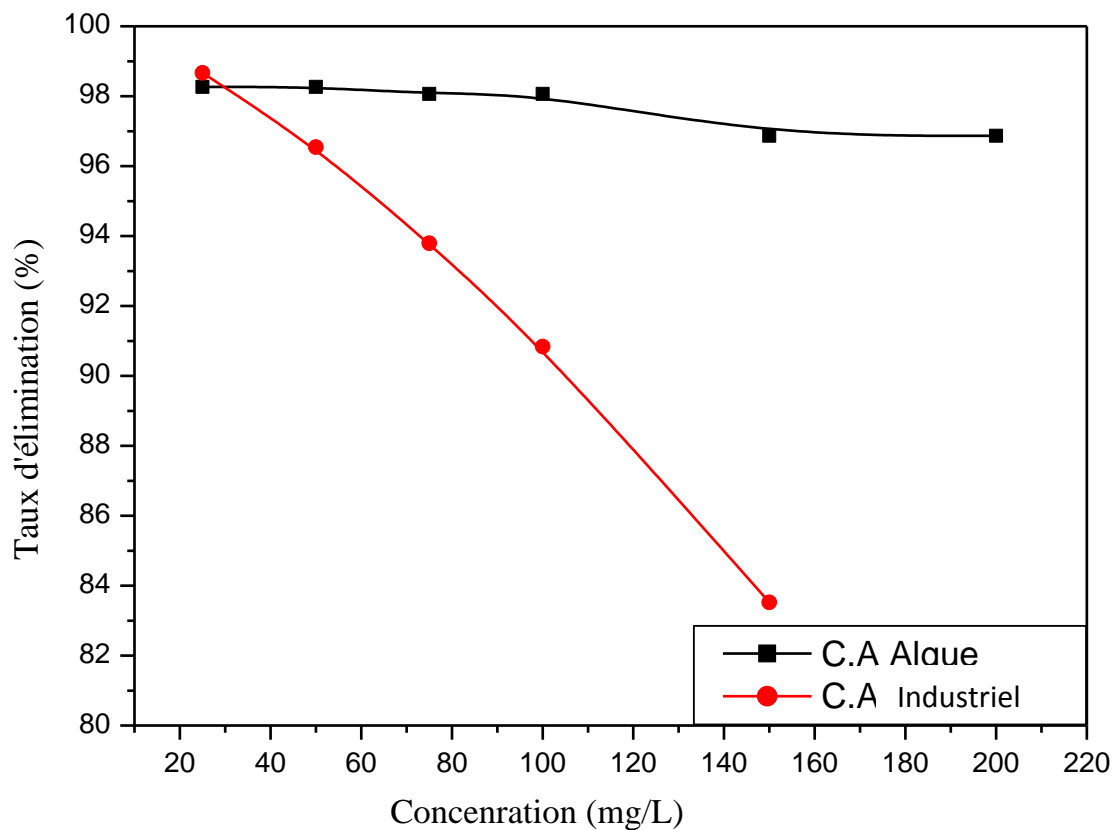


**Figure IV.3 :** Effet de la masse du C.A Algue et du C.A Industriel sur le taux d'élimination du cadmium(II). (m : Varie de 0,2 à 3 g, V : 25 mL,  $C_0$  : 50 mg/L, T : ambiante, t : 180 min, pH : libre)

### IV.3.2.3. Effet de la concentration

La figure (IV.4) illustre la variation du taux d'élimination du cadmium en fonction de sa concentration initiale par le C.A Ind et le C.A Alg. Celles-ci montrent que l'adsorption diminue au fur et à mesure que la concentration de cadmium augmente. Le pourcentage de la bio-sorption est passé de 98,26 % à 96,86 % et de 98% à 83% pour l'adsorption. Ceci est probablement dû à la saturation des sites actifs.

Comme pour le pH, l'adsorption sur C.A Algues a donné des taux d'éliminations nettement supérieur à C.A industrielle



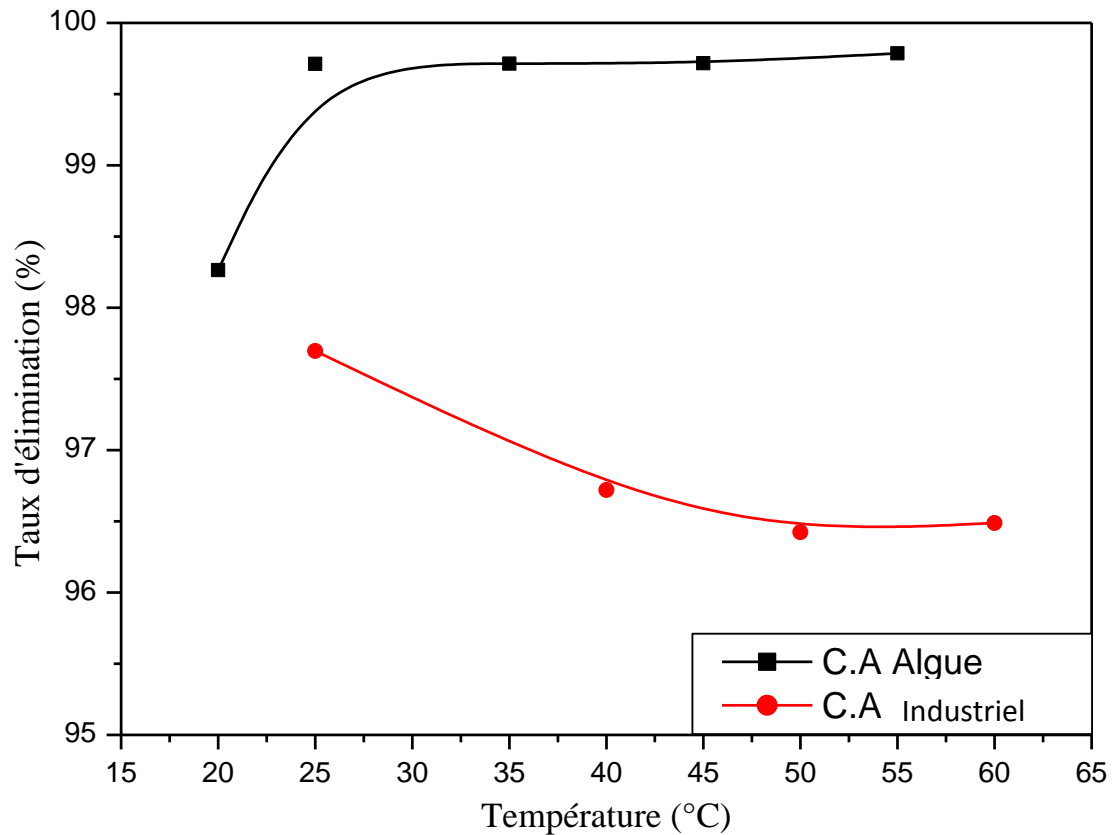
**Figure IV.4 :** Effet de la concentration initiale sur le taux d'élimination du cadmium (m : 0,5 g, V : 25 mL, C<sub>0</sub> : Varie de 25 à 200 mg/L, T : ambiante, t : 180 min, pH : libre).

La diminution du taux d'élimination par rapport à l'augmentation de la concentration, figure IV.4 peut être expliquée par la présence d'un nombre important de Cd<sup>2+</sup> entraînant un écrantage de la charge négative, une saturation des sites actifs ou une surface hétérogène.

La figure IV.4 montre que le C.A issu d'algues marines a une capacité de fixation du cadmium très forte par rapport au charbon actif industrielle.

#### IV.3.2.4 Effet de la température

L'étude de l'effet de la température a été menée dans un intervalle allant de 25 à 55°C.



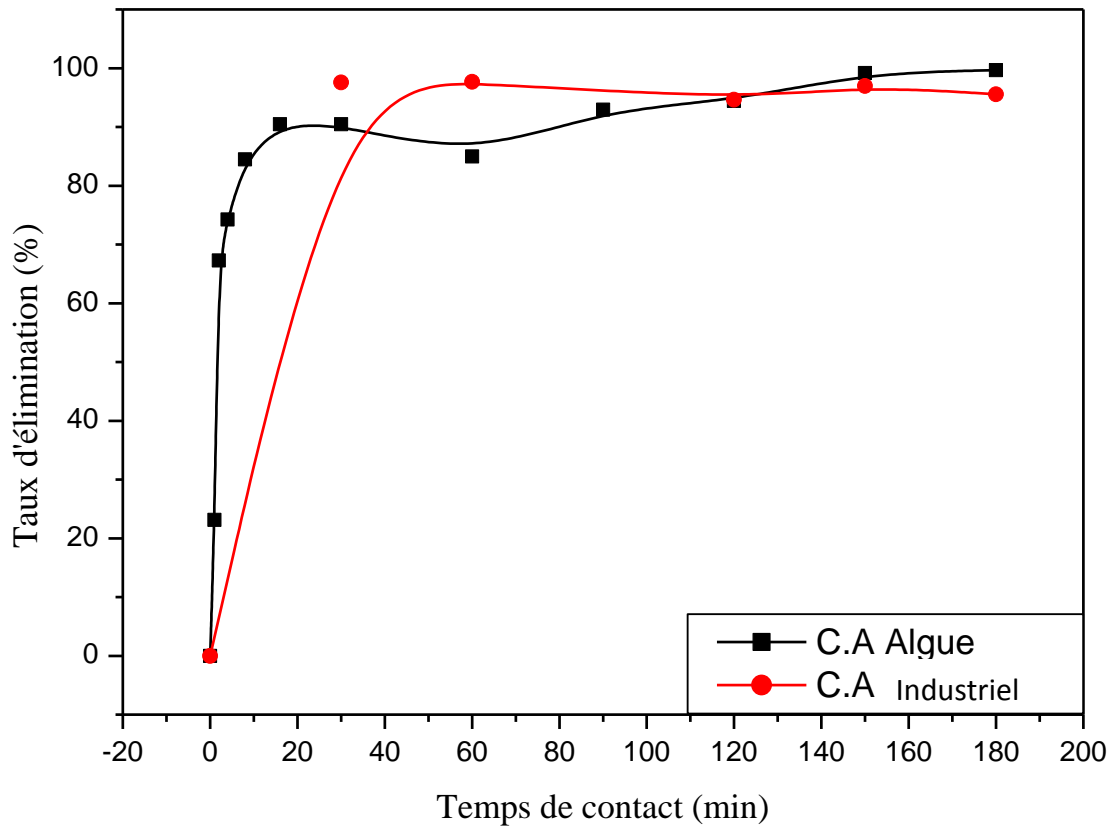
**Figure IV.5 :** Effet de la température sur le taux d'élimination du Cd<sup>2+</sup>, sur C.A Algue (m : 0,5 g, V : 25 mL, C<sub>0</sub> : 50 mg/L, T : Varie de 25 à 55°C, t : 180 min).

La figure IV.5 montre une diminution du taux d'élimination des ions Cd<sup>2+</sup> dans le domaine étudié soit de 18 à 60 °C pour le charbon actif industrielle.

Sur la même figure et inversement au résultat du C.A industrielle, le C.A algue montre une augmentation de la rétention. La vitesse de diffusion intra particulaire des ions dans les pores du charbon actif de la *cystoseira* est accélérée à des températures plus élevées.

Le maximum d'adsorption observé est : Cd/C.A Algue est R= 99,78 % que pour le Cd/C.A Industrielle est R= 98,41 %

## IV.3.2.5. Effet du temps de contact



**Figure IV.6 :** Effet du temps de contact sur le taux d'élimination du cadmium (m: 0,5 g, V : 25 mL, C<sub>0</sub> : 50 mg/L, T : ambiante C, t : Varie de 0 à 180 min, pH : libre).

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption des ions cadmium augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation.

Ce phénomène peut être expliqué par la diffusion moléculaire des ions vers les sites d'adsorption jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés et révèlent un comportement semblable vis-à-vis des ions Cd<sup>+2</sup> (Fig. IV.6).

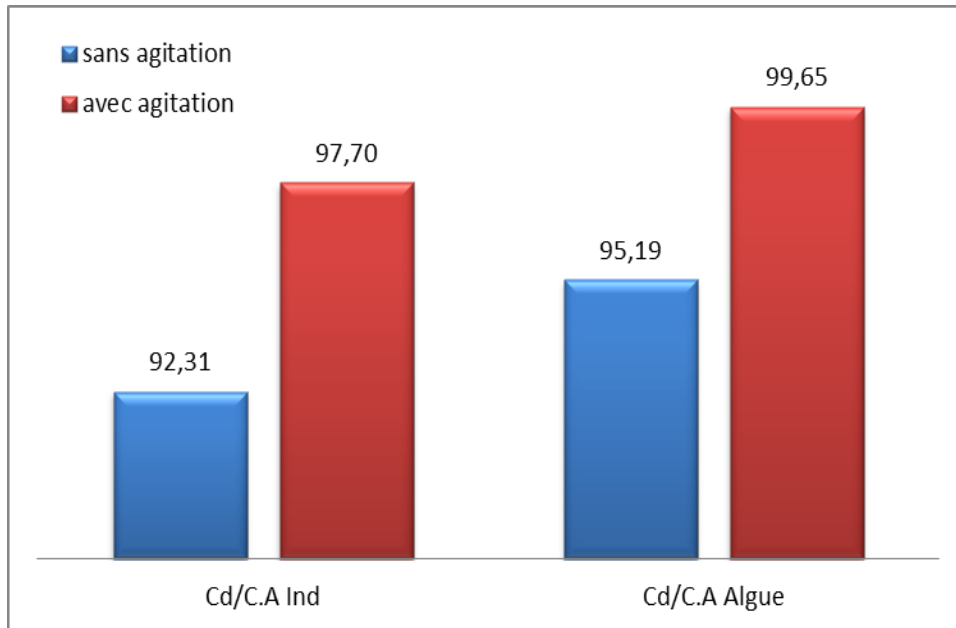
Nous pouvons considérer selon les résultats obtenus que la rétention des ions de Cd<sup>+2</sup> consiste en deux étapes distinctes. L'adsorption est tout d'abord rapide et transitoire, ensuite elle devient stable au bout de 30 minutes où le régime permanent est atteint.

La figure IV.6 montre que pour :

Cd/C.A Industrielle le taux d'élimination maximal atteint est R=99%.

Cd/ C.A Algue le taux maximal est R=99,78%.

### IV.3.2.6. Influence de l'agitation



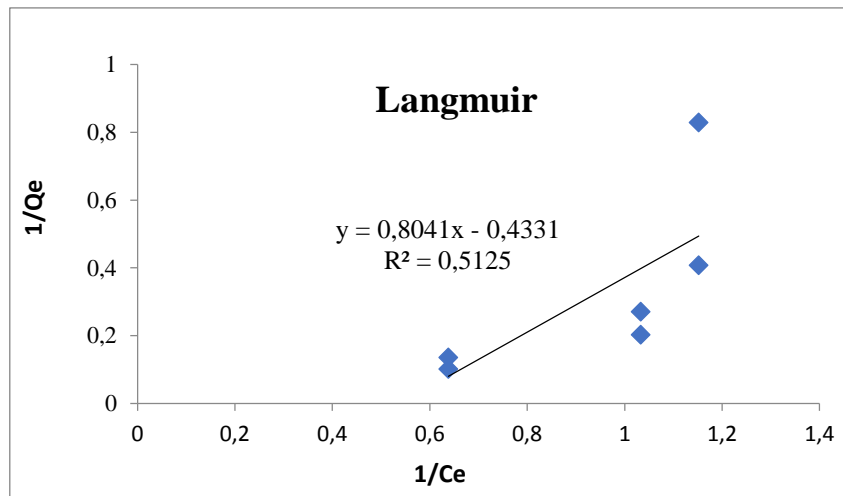
**Figure IV.7 :** Influence de l'agitation sur le taux d'élimination du  $\text{Cd}^{2+}$  sur le C.A Ind et sur C.A Algue (m : 0,5 g, V : 25 mL,  $C_0$  : 50 mg/L, t : 180 min).

Il est clair sur l'ensemble des histogrammes que l'agitation augmente la capacité d'adsorption du Cadmium. Cette amélioration peut être expliquée par le fait que l'agitation augmente la surface de contact et donc les sites actifs.

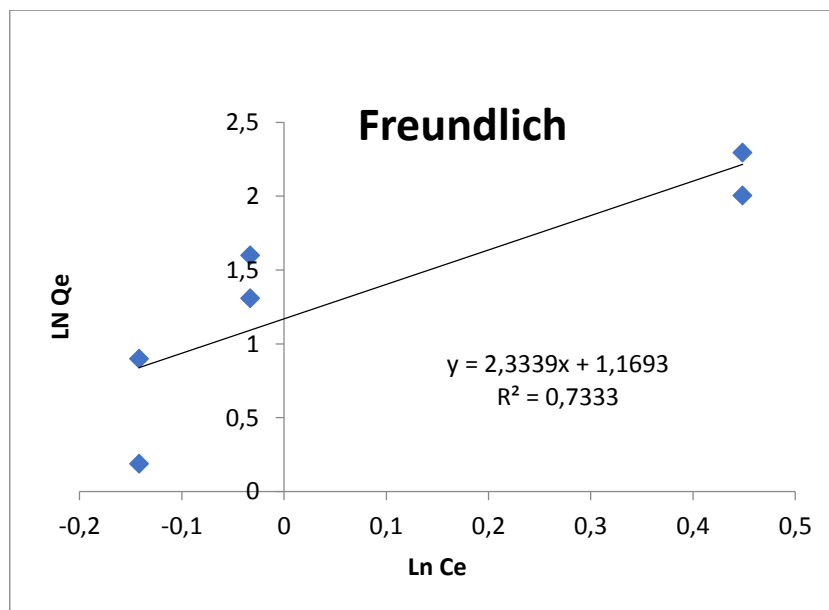
### IV.4. Etude des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption permet de déterminer le type de mécanisme d'adsorption des cations  $\text{Cd}^{2+}$  sur le charbon actif. Pour cela notre étude est réalisée avec une concentration initiale de 50 mg/L de cadmium et une masse de 0,5 g de charbon actif préparé pendant 180 min, une vitesse d'agitation de 300 tr/min, un pH libre et une température ambiante.

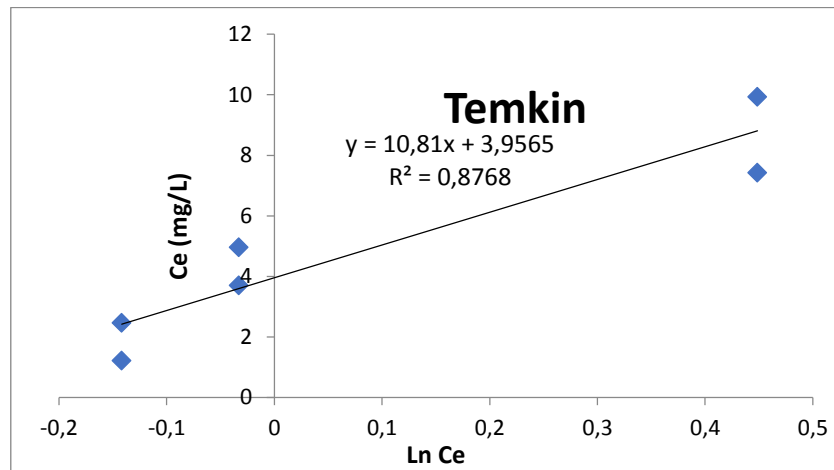
Les figures IV.8, I.V 9 et I.V 10 illustrent les tracés linéaires des isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin.



**Figure IV.8.** Représentation linéaire du modèle de Langmuir d'adsorption du Cd/C.A Algue.



**Figure IV.9.** Représentation linéaire du modèle de Freundlich d'adsorption du Cd/C.A Algue.



**Figure IV.10.** Représentation linéaire du modèle de Temkin d'adsorption du Cd/C.A Algue

Les valeurs des constantes de chaque modèle (Tableau IV.2), indiquent que le modèle de Temkin représente parfaitement le processus d'adsorption, avec des valeurs de coefficient de corrélation de l'ordre de  $R^2 = 0,88$  la probabilité de la fiabilité de ce modèle est de 95% (Voir ANNEXE I).

Sur la représentation graphique de Freundlich (Fig. IV.13) l'adsorption du cadmium par le charbon actif préparé est une droite de pente  $1/n$ , cette valeur donne une indication sur le système adsorbant/adsorbat. Une valeur de  $1/n$  comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable [4]

Les valeurs numériques de  $K_F$  et de  $1/n$  calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite de l'isotherme, sont représentées sur le tableau IV.2.

**Tableau IV.2 :** Valeurs des constantes des modèles des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin pour le Cd/C.A Algue

Isothermes	Paramètres d'adsorption	
	Langmuir	$R^2$
$K_L$		-0,54
$q_m(\text{mg/g})$		-2,31
Freundlich	$R^2$	0,7333
	$K_f$	3,22
	$1/n$	0,43
Temkin	$R^2$	0,8768
	$K_T$	1,44
	$B_T$	10,81

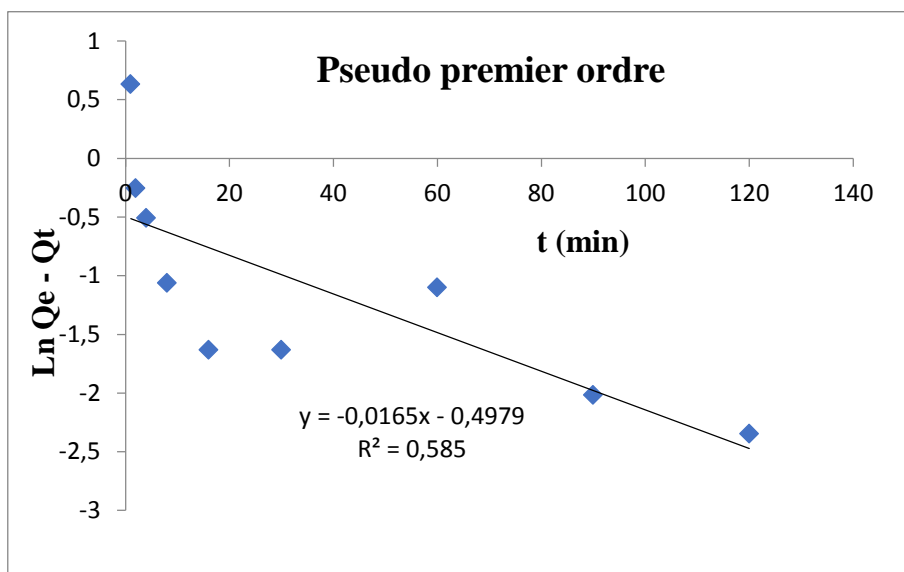


La valeur numérique de  $1/n = 0,43$  indique que l'adsorption est favorable. Le coefficient de corrélation du modèle de Langmuir ( $R^2 = 0,51$ ) et celui de Freundlich ( $R^2 = 0,73$ ), sont inférieurs à celui de Temkin ( $R^2 = 0,88$ ). Ceci indique que l'adsorption du cadmium sur le charbon actif préparé suit bien le modèle de Temkin que le modèle de Langmuir et que celui de Freundlich.

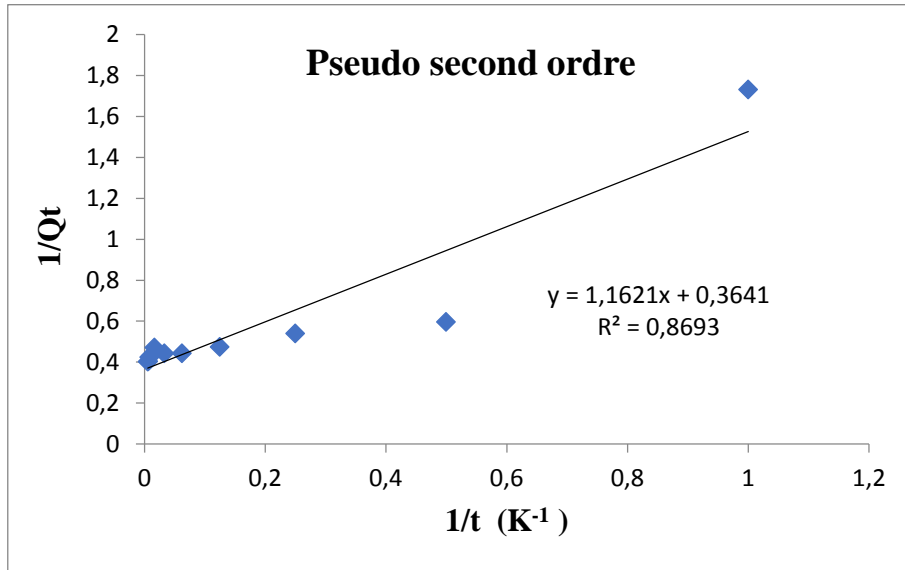
#### IV.5. Etude cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbât fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbât.

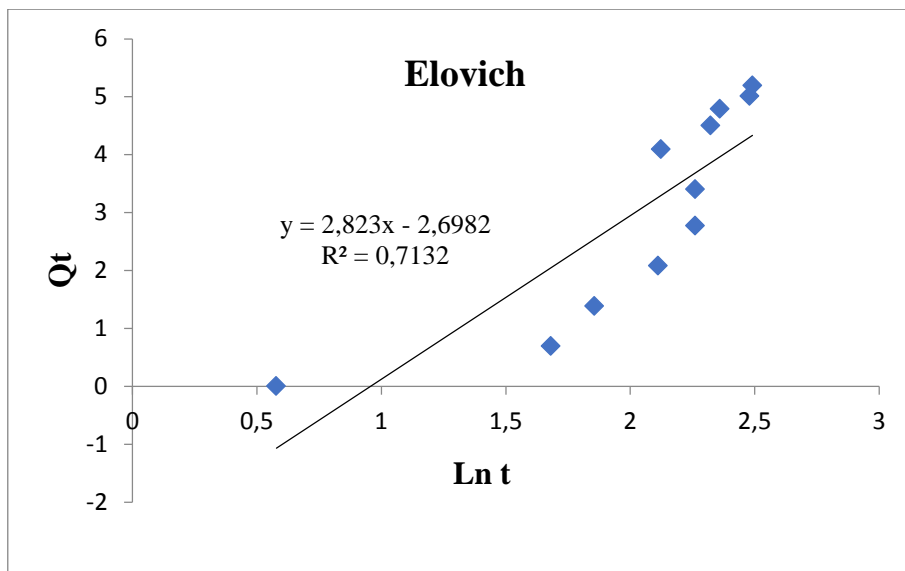
L'étude en fonction du temps de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Dans cette optique, trois modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption du cadmium sur le charbon actif: le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre et Elovich.



**Figure IV.11.** Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour le cadmium.



**Figure IV. 12.** Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour Cd/C.A Algue.



**Figure IV. 13.** Représentation linéaire du modèle cinétique Elovich pour Cd/C.A Algue.

D'après les résultats du tableau IV.3 et des figures IV.11, 12 et 13 la valeur du coefficient de corrélation du modèle cinétique de pseudo deuxième ordre est la plus élevée par rapport aux autres modèles ( $R^2 = 0,8693$ ). Aussi, les valeurs des quantités adsorbées  $Q_{e.cal}$  calculées par ce modèle (2,74 mg/g) sont comparables à celles expérimentales  $Q_{e.exp}$  de C.A Algue (2,46 mg/g). Ceci montre que la cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre pour l'adsorbat étudié. Ce modèle suppose que l'étape limitant, l'adsorption est la chimisorption qui implique des

échanges d'électrons à l'interface solide-liquide [5]. Les valeurs de constante cinétique  $K_2$  montrent que la rétention du cadmium par le C.A Algue est assez rapide.

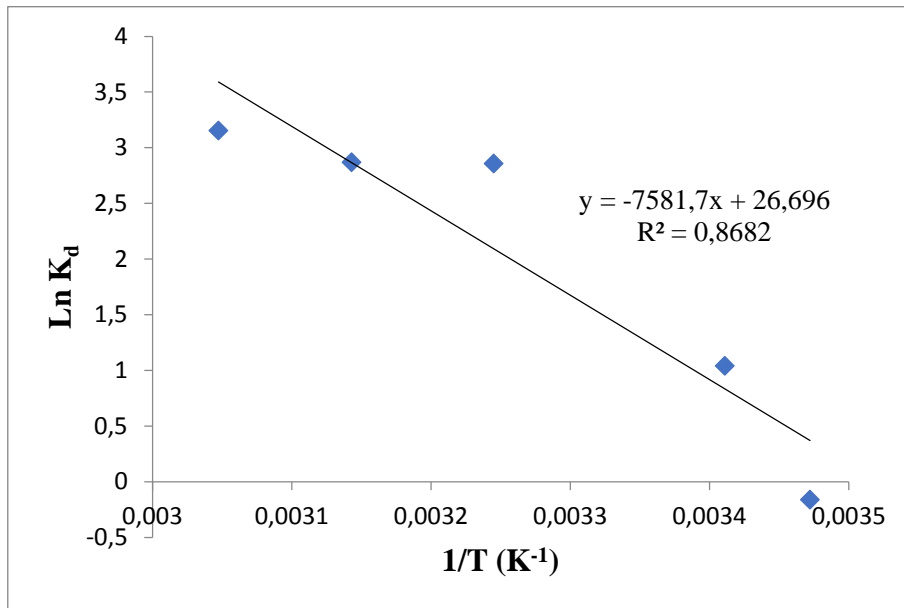
**Tableau IV. 3.** Paramètres des modèles cinétiques et quantités d'adsorption maximales de Cd/C.A Algue

Modèles	Paramètres	Cd <sup>2+</sup>
pseudo 1 <sup>ère</sup> ordre	R <sup>2</sup>	0,585
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,02
	Q <sub>e.cal</sub> (mg/g)	0,61
	Q <sub>e.exp</sub> (mg/g)	2,46
pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre	R <sup>2</sup>	0,8693
	K <sub>2</sub> (g/mg.min)	0,11
	Q <sub>e.cal</sub> (mg/g)	2,74
	Q <sub>e.exp</sub> (mg/g)	2,46
Elovich	R <sup>2</sup>	0,7132
	B(mg/g min <sup>1/2</sup> )	0,35
	A	1,09

#### IV.6. Etude thermodynamique

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption a été étudié en variant ce paramètre de 20 à 55°C.

L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption.



**Figure IV.14 :** Représentation de  $\ln(K_d)$  en fonction de la température ( $1/T$ ).

Les valeurs de l'enthalpie et l'entropie ont été obtenues à partir du tracé linéaire de la variation de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $1/T$  (Figure IV.14);  $\Delta H^\circ/R$  et  $\Delta S^\circ/R$  sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine. Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption du cadmium sont regroupées dans le tableau IV.4. Ils montrent que les réactions d'adsorption de du cadmium sur C.A Algue est spontanées ( $\Delta G^\circ < 0$ ) et endothermiques ( $\Delta H^\circ > 0$ ). Aussi, une interférence aléatoire à l'interface solide-liquide a été montrée par les faibles valeurs positives des variations de l'entropie  $\Delta S^\circ$  ( $0,22 \text{ kJ.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$ ). La diminution des valeurs de l'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G^\circ$ ) avec la température indique que l'adsorption des polluants traités est favorisée par l'agitation thermique dans la gamme des températures étudiées.

**Tableau IV.4:** Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du Cd/C.A Algue.

T °(K)	288	293,15	308,15	318,15	328,15
Ln kd	_____	1,04	2,86	2,87	3,15
$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	_____	-2,54	-7,32	-7,59	-8,60
$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	63,03				
$\Delta S^\circ$ (J/mol)	0,22				

### IV.7. Conclusion

L'étude d'adsorption de l'ion  $\text{Cd}^{2+}$  à partir des solutions aqueuses a été effectuée sur un charbon actif préparé à partir d'une algue marine (la cystoseira sedoides). Les paramètres expérimentaux optimisés pour l'adsorption de l'ion  $\text{Cd}^{2+}$  sont la dose de l'adsorbant, le temps de contact, la température, le pH de la solution et l'agitation.

L'analyse du filtrat a été faite par absorption atomique à la flamme et le support par infrarouge. Une étude des isothermes d'adsorption, la cinétique des réactions et l'étude thermodynamique ont été traités à partir des résultats expérimentaux.

**Référence bibliographique**

- [1] Brouk. A.(2021) Etude de l'adsorption du cuivre et cadmium sur une algue marine et sur le charbon actif. Mémoire de Master. Université 8 Mai 1945 – Guelma.
- [2] Elsikaily. A. Elnemr. A. Khaled. A. Abdelwehab. O. (2007). Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*.
- [3] Ould abdellahi. L. Elyahyaou. O. Kerrouri. S. Sammama A. Bouabid B. (2015) Elimination d'aluminium par des supports préparées à partir de deux algues marines : *Sargassum muticum* (Yendo) Fensholt, 1955 et *Cystoseira tamariscifolia* (Hudson) European Scientific Journal edition vol.11, no.36 issn: 1857 – 7881.
- [4] Fayoud et al. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes. *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (11) .
- [5] Laabd. M. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline Equipe de Chimie de Coordination, Laboratoire Matériaux et Environnement, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, B. Agadir, Maroc.

# CONCLUSION GENERALE

## Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif, la valorisation du charbon actif issu de la *Cystoseira sedoides* et de comparer son efficacité par rapport au charbon actif industrielle connu jusqu'à aujourd'hui pour son excellent effet adsorbant.

Cette étude a mis en évidence l'efficacité du C.A Algue pour éliminer le cadmium en milieux aqueux. Les paramètres expérimentaux optimisés pour l'adsorption de l'ion  $\text{Cd}^{2+}$  sont la dose de l'adsorbant, le temps de contact, la température, le pH de la solution et l'agitation.

Une étude des isothermes d'adsorption, la cinétique des réactions et l'étude thermodynamique ont été traités à partir des résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus au cours de ces analyses avec l'adsorbant et le bio-adsorbant, montrent qu'on peut utiliser la *cystoseira* au même titre que le charbon actif dans le traitement des eaux polluées.

Cette étude a été suivie par deux groupes d'analyses (analyses des filtrats et analyses du support).

L'analyse des filtrats par absorption atomique à la flamme montre que dans le cas du C.A Algue, le pourcentage d'élimination du Cd peut atteindre 99,8 % pour un  $\text{pH}=6.5$ ,  $m=1,5$  g, et la concentration initial  $C_0=50$  mg/L. alors que pour le C.A Industriel elle est de l'ordre de 99 %.

Dans le but de vérifier ces résultats nous avons réalisés des analyses par IR sur les supports en absence et en présence du métal.

Le spectre enregistré est fortement dominés par les bandes de vibration entre 500 et 1600. les pics sont plus intenses dans le cas des C.A Algue après contact par rapport au spectre avant contact ainsi que l'apparition de deux pics après contact le premier à  $1026\text{ cm}^{-1}$  et le deuxième à  $2300\text{ cm}^{-1}$  probablement dû à la fixation de métaux lourds.

La modélisation cinétique d'adsorption du  $\text{Cd}^{+2}$  montre un meilleur ajustement au modèle pseudo second ordre. L'identification de mécanisme de rétention, a été effectuée par différents modèles d'isothermes d'adsorption. Il montre que l'adsorption des ions cadmium étudiés suit le modèle de Temkin. Les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  indiquent que les réactions d'adsorption sont spontanées et endothermiques.



## CONCLUSION GENERALE

Tenant compte des résultats obtenus, nous pouvons confirmer que le C.A Algue est un bon adsorbant et on peut dire que la *cystoseira Sedoides* peut constituer un instrument écologique efficace dans la décontamination de l'eau polluée par certains métaux comme le cadmium (II).

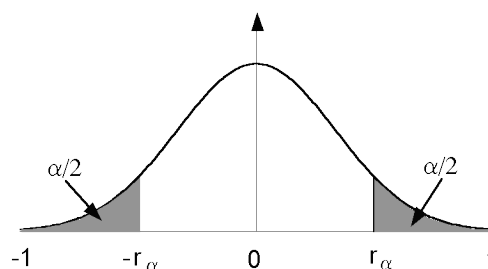
# ANNEXES

## ANNEXE I

## Tableau du coefficient de corrélation

<http://www.sthda.com/french/wiki/tableau-du-coefficient-de-correlation>

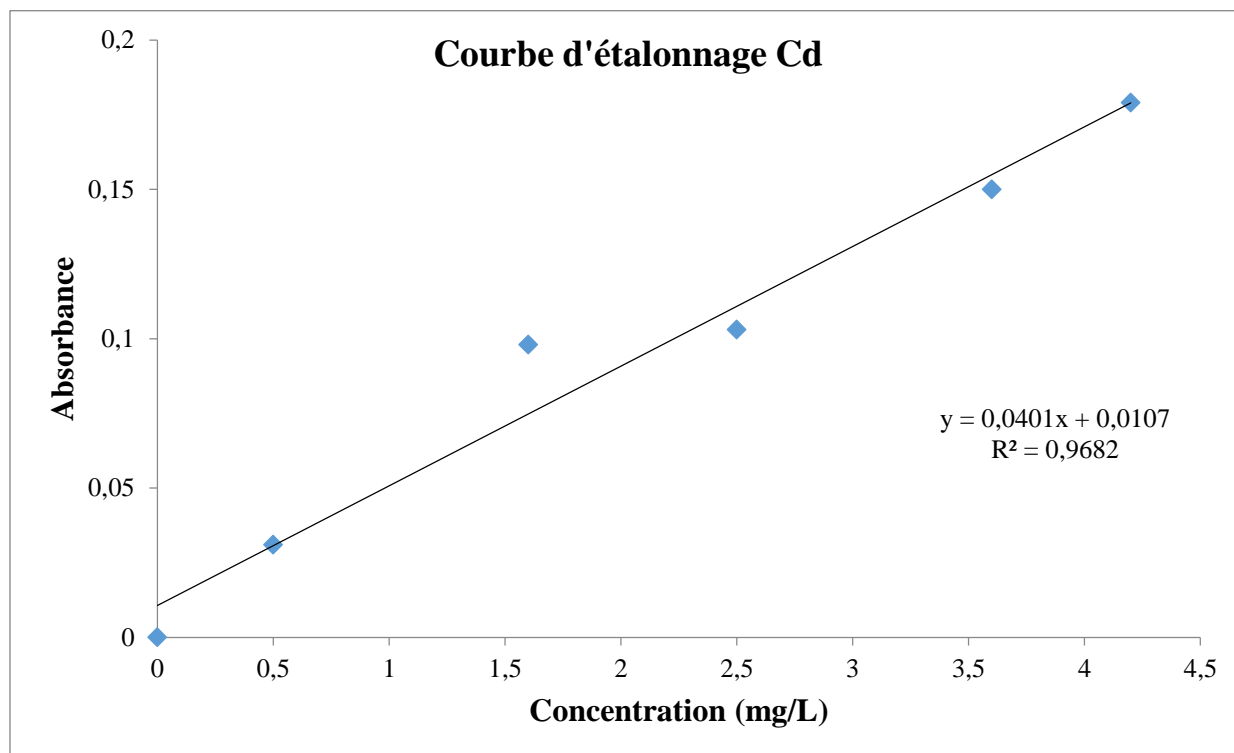
La table indique la probabilité  $\alpha$  pour que le coefficient de corrélation égale ou dépasse, en valeur absolue, une valeur donnée  $r_\alpha$ , c'est-à-dire la probabilité extérieure à l'intervalle  $(-r_\alpha, +r_\alpha)$ , en fonction du nombre de degrés de liberté (d. d. l.)



$\alpha$ ddl	0,10	0,05	0,02	0,01
1	0,9877	0,9969	0,9995	0,9999
2	0,9000	0,9500	0,9800	0,9900
3	0,8054	0,8783	0,9343	0,9587
4	0,7293	0,8114	0,8822	0,9172
5	0,6694	0,7545	0,8329	0,8745
6	0,6215	0,7067	0,7887	0,8343
7	0,5822	0,6664	0,7498	0,7977
8	0,5494	0,6319	0,7155	0,7646
9	0,5214	0,6021	0,6851	0,7348
10	0,4973	0,5760	0,6581	0,7079
11	0,4762	0,5529	0,6339	0,6835
12	0,4575	0,5324	0,6120	0,6614
13	0,4409	0,5139	0,5923	0,6411
14	0,4259	0,4973	0,5742	0,6226

## ANNEXE 2

## Courbes d'étalonnage (Absorption atomique)



## Abstract

This work focuses on the ability of activated carbon prepared from *Cysroseira Sedoides* to adsorb Cadmium in an aqueous medium. A systematic study of various parameters (quantity of support, contact time, initial concentration, temperature, pH) was carried out. The results obtained showed that the cadmium ions are adsorbed quite quickly during the first minutes to reach a yield greater than 99% after 30 min of adsorbate-adsorbent contact. Kinetic modeling of  $Cd^{+2}$  adsorption shows a better fit to the pseudo second order model. The identification of the retention mechanism was carried out by different models of adsorption isotherms. It shows that the adsorption of included cadmium ions follows the Temkin model. The values of the thermodynamic parameters  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  indicate that the adsorption reactions are spontaneous and endothermic.

**Keywords:** Adsorption, Kinetics, Isotherms, Cadmium, *Cysroseira Sedoides*, Activated carbon, Thermodynamic.

## Résumé

Le présent travail porte sur la capacité du charbon actif préparé à partir de la *Cysroseira Sedoides* à adsorber le Cadmium en milieu aqueux. Une étude systématique de divers paramètres (quantité de support, temps de contact, concentration en substrat, température, pH), a été réalisée. Les résultats obtenus montrent que les ions de cadmium s'adsorbent assez rapidement pendant les premières minutes pour atteindre un rendement supérieur à 99% au bout de 30 min de contact adsorbant-adsorbé. La modélisation cinétique d'adsorption du  $Cd^{+2}$  montre un meilleur ajustement au modèle pseudo second ordre. L'identification de mécanisme de rétention, a été effectuée par différents modèles d'isothermes d'adsorption. Il montre que l'adsorption des ions cadmium étudiés suit le modèle de Temkin. Les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  indiquent que les réactions d'adsorption sont spontanées et endothermiques.

**Mots clés:** Adsorption, Cinétique, Isothermes, Cadmium, *Cysroseira Sedoides*, charbon actif, Thermodynamique.

## ملخص

يركز هذا العمل على قدرة الكربون المنشط المحضر من *Cysroseira Sedoides* على امتصاص الكاديوم في وسط مائي. تم إجراء دراسة منهجية للمعاملات المختلفة (كمية الدعم ، وقت التلامس ، تركيز الركيزة ، درجة الحرارة ، الرقم الهيدروجيني). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن أيونات الكاديوم يتم امتصاصها بسرعة كبيرة خلال الدقائق الأولى للوصول إلى نسبة أكبر من 99% بعد 30 دقيقة من ملامسة الممتزازات. النمذجة الحركية لامتصاص  $Cd^{+2}$  ملاءمة أفضل لنموذج الترتيب الثاني الزائف. تم تحديد آلية الاحتفاظ بواسطة نماذج مختلفة من متساوي درجة حرارة الامتزاز. يظهر أن امتصاص أيونات الكاديوم المتضمنة يتبع نموذج Temkin. تشير قيم المعاملات الديناميكية الحرارية  $\Delta G^\circ$  و  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  إلى أن تفاعلات الامتزاز عفوية وممتصة للحرارة.

**الكلمات الرئيسية:** امتزاز؛ حركية متساوي الحرارة ، الكاديوم، الكربون الناشط، *Cysroseira Sedoides* ، الديناميكا الحرارية.