



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Guessoum Kaouthar

Le : mardi 8 septembre 2020

Élimination du nickel(II) à base de noix d'olives

Jury :

Mme. Aidi amel	MCA	Université de Biskra	Président
Mme. Rehali hanane	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Mme. Ajale fatima	MCA	Université de Biskra	Examinateur

Remerciements

Avant toute chose, nous remercions le bon Dieu le tout puissant, pour le courage qu'il a cordonné de force pour mener ce travail jusqu'à la fin.

Nous tenous à exprimer nos remerciements les plus pronds à notre encadreur Monsieur

Rehali hanane

, pour confiance qu'il nous a témoignée, et pour tous les conseils qu'il a toujours partagés avec nous.

Nos remerciements les plus vifs s'adressent à la présidente de jury

- Aidi Amel

- Ajale Fatima

D'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre modeste travail .

Nous remercions également tous nos professeurs qui ont participé à notre formation ,

Nous ne saurions également oublier toux qui nous ont aides dans réalisation de mémoire .

GuessoumKaouthar

Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à ceux qui me sont chers :

A mes chers parents.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel, et ma considération pour les efforts que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

A mes frères Mohamed Lazhar

A chère sœur Mbarka Nawal Hanifa Assia Meyada Noussiba Azza et la plus précieuse à mon cœur

A ma famille Guessoum,

, et tous mes amis, Leila Ghiaba, Adoanilhame, Alimichahinaz, Mbarka Guessoum, Ben dououio Lina, et tout amis GPE

Guessoum Kaouthar

Liste de Figures

Chapitre : I		
Généralité sur le l'adsorption		
Figure	Titre	Page
I.1	Etapes décrivant le phénomène d'adsorption	07
I.2	Schéma de l'adsorption physique.	08
I.3	Les isothermes d'adsorption phase liquide	12
I.4	Modèle d'adsorption en monocouche	14
I.5	Modèle d'adsorption multicouche.	15
Chapitre : II		
Généralité sur le charbon actif		
II.1	Structure du charbon actif vu sous unemicroscopie électronique	21
II.2	Courbe de granulométrie	25
II.3	Charbon actif en Poudre	27
II.4	Charbon actif en grain	28
II.5	Charbon actif en fibre	29
II.6	Spectroscopie UV-Visible	30
II.7	Schéma représentant le principe de la diffraction	31
Chapitre III:		
Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive		
III.1	Spectroscopie UV-Visible	37
III.2	Noyaux d'olive	38
III.3	Estive thermo Scientifique(hérauts)	38
III.4	Broyeur	39
III.5	Les différents tamis0.1 Selon des diamètres de pore	39
III.6	Etapes de fabrication du charbon des Noyaux d'olive	40
III.7	Spectre visible du nickel étudié	41
III.8	Le courbe étalonnage	40
III.9	Effet de la concentration initiale de la Nickel	42
III.10	Effet du temps de contact : $qt=f(t)$ $R\%=f(t)$ Activée NaOH	43
III11	Effets du temps de contact : $qt=f(t)$ $R\%=f(t)$ Activée NH_4Cl	44
III12	Le procédé d'agitation	46

III.13	Isotherme de Freundlich (charbon activé par NH ₄ Cl).	49
III.14	Isotherme de Freundlich (charbon activé par NaOH).	49
III.15	Isotherme de Langmuir(charbon activé par NH ₄ Cl)	50
III.16	Isotherme de Langmuir (charbon activé par NaOH)	50
III.17	Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre $\ln(q_e - q_t) = f(t)$	53
III.18	Modèle cinétique de pseudo-second-ordre $(t / q_t) = f(t)$	53

Liste de tableau

Tableau	Titre	Page
II .1	les avantages et les inconvénients du charbon	27
III .1	les propriétés physiques et chimiques du charbon brut et activé des noyaux d'olive	46
III .2	les valeurs des paramètres pour les différents modèles (adsorbant NaOH)	51
III .3	les valeurs des paramètres pour les différents modèles(adsorbant NH ₄ Cl)	51
III .4	les valeurs des paramètres de cinétique pseudo -première- ordre et cinétique de pseudo- second –ordre de deux adsorbants	54

SOMMAIRE

Remerciements

Dédicaces

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction.....1

Partie 01 : Recueil bibliographique

Chapitre 01 : Généralité sur l'adsorption

I .1. Introduction	5
I .2.Définition et description générale de l'adsorption.....	5
I .3.Paramètres influant sur l'adsorption.....	6
I .4.Comment l'adsorption a-t-elle lieu	6
I .5. Type d'adsorption	7
I .5.1. Physisorption.....	7
I.5.2.Chimisorption.....	8
I.5.3.Application	8
I .6. Description du mécanisme d'adsorption	9
I .7. isotherms d'adsorption	9
I .7.1. Classification des isotherms d'adsorption	10
a.class L	10
b.class S	11
C.class H	11
d.class C	11
I.7.2. Modèle isotherme d'adsorption	12
I.7.2.1. Modèle de Langmuir	13
I.7.2.2. Théorie de BET	14
I.7.2.3. Modèle de Freundlich	15

I.8. Type d'adsorption	16
I.8.1. Charbon actif	16
I.8.2.1. L'argile	16
I.8.2.2. La Zéolithe	16
I.8.2.3. L'alumine active	16
I.8.2.4. Le gel de silice	17
I.8.3. Adsorbants à base de polymère	17
I.9. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	17
I.9.1. La température	17
I.9.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat	18
I.9.3. Facteurs caractérisant l'adsorbat	18
I.10. Application de l'adsorption en phase liquide	18
- La surface spécifique	18
- La structure de l'avisant	18
- La polarité	18
I.11. conclusion	19

Chapitre 02 : Charbons Actif

II.1. Introduction	21
II.2. Définition de charbon	21
II.3. Préparation de charbon actif	22
II.3.1. Méthode thermique	22
· Déshydrations de la matière.....	22
· Carbonisation	22
· L'activation.....	22
II.3.2. Méthode chimique	23
· L'activation chimique	23
II.4. Caractéristiques du charbon Active	23
II.4.1. Caractéristique physique	23
· Porosité	23
Structure poreuse d'un charbon activé	24
· Densité apparente	24

·	La surface spécifique	24
·	Friabilité.....	24
·	La granulométrie	25
·	Coefficient d'uniformité	25
·	Humidité et teneur en cendres	26
	II.4.2. Caractéristiques chimiques	26
·	Indic d'iode	26
·	Indice de phénol	26
	II.5. Les type de charbon actif	26
	II.5.1. charbon actif en poudre (CAP).....	27
	II.5.2. charbon actif en grains (CAG)	27
	II.5.3. charbon actif Texture (fibre)	28
	II.6. Utilisation du charbon Actif	29
	II.6.1. Dans le traitement industriels	29
	II.6.2. Dans le traitements dépolluants	29
	II.7. Caractérisation du charbon	29
	II.7.1. Spectroscopie ultraviolet-visible	29
	II.7.2. Diffraction des rayons X	30
	II.a.Principe de la méthode.....	30
	II.8.Prpriétés physique et chimique de Nickel	32
	II.8.1. Généralités le nickel	32
	II.8.2.Utilisation	32
	II.8.3. Toxicités du nickel	33
	II.8.4. Propretés du Nikel	33
	a. propretés physiques	33
	b. propretés chimiques	33

Partie 02 : partie expérimental

Chapitre 03 : Adsorption de nickel (II) par charbon synthétisé partir des noyaux D'olive

III.1. Introduction	36
III.2. Matériels et méthodes	36
Appareillage	36
Les produits utilisés	37
Spectroscopie UV-VISIBLE	37
III.3. Métrologie expérimentale.....	38
III.3.1. Préparation du charbon (brut) des noyaux d'olive.....	38
Carbonisation	38
Lavage	38
Séchage	38
Broyage	39
Tamisage.....	39
III.4. Préparation de la solution mère de nickel	41
III.4.1. L'activation chimique par les agent chimique (NH_4Cl , NaOH)	42
III.5. Etude d'élimination (l'adsorption) du Nickel sue charbon actif	42
III.5.1. Effet de la concentration initiale du Nickel	42
III.6. Leffe de tempes	43
Pour (NaOH)	43
Pour (NH_4Cl).....	43
III.7. Caractérisation de charbon actifs	45
7.1. Le taux d'humidité	45
7.2. Le taux de cendres	45
III.8. Description des essais d'adsorptions du nickel sue le charbon activé	46
III.9. Cinétique d'adsorption sur le charbon Activé	47
III.10. Isotherme d'adsorption	47
10.1. Loi de Freundlich	48
10.2. Loi de Langmuir.....	49
III.11. Modélisation des cinétiques d'adsorption	51
III.11.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Modèle Laguerre)	51
III.11.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre	52

Conclusion générale

Références bibliographiques

Annexe

Résumé

Introduction

Introduction Générales

Ce travail a été réalisé dans le département de Chimie Industrielle Université Mohamed khaidar-Biskra. Peut être Défini comme l'étude de l'adsorption physique des différentes surfaces solides et le traitement et description de l'adsorption par la théorie de Dubinin. Dans ce cadre le travail ici présenté complète d'une façon explicite la fabrication et caractérisation d'un type de solides poreux hautement utilisés

Comme le sont les charbons activés.

Le charbon activé est peut-être l'un des adsorbants les plus utilisés, Les systèmes d'adsorption impliquant charbon actif ont gagné en importance Au cours des dernières décennies [1], est un matériau carboné poreux qui possède une capacité d'adsorption élevée, et qui est largement utilisé comme adsorbant dans la purification des liquides et des gaz et également comme catalyseur et support du catalyseur. Les capacités d'adsorption des carbones activés dépendent fortement de leur porosité et de leur surface $300 \text{ à } 2500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [2,3]

L'objectif de notre travail est d'éliminer certains métaux lourds par adsorption sur un support obtenu à partir des sous-produits naturels à savoir les noyaux de d'olive. Le principe de notre choix repose surtout sur des considérations purement économiques, car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels, n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant ; soit à l'état brut ou après certaines opérations

Ne nécessitant pas de grand investissement en apport d'énergie ou de matière, afin d'une amélioration notable de leur efficacité car le degré d'investissement conditionnera le choix

D'un support donné.

Ce mémoire comporte trois chapitres :

- Dans le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption et les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène.
- Le deuxième chapitre est une étude bibliographique sur le charbon actif et les

Précurseurs les plus utilisés pour la fabrication de ce dernier en exposant quelques résultats des travaux effectués dans ce domaine.

L'étude expérimentale de l'adsorption du nickel pour deux activateurs (NaOH et NH_4Cl) le charbon actif synthétisé fera l'objet du

- troisième chapitre. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme l'effet de temps en contact, la masse de l'adsorbant et la concentration du milieu. Ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption et nous terminons par une conclusion générale

Partie I : synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

1.1. Introduction :

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

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

1.2. Définition et description générale de l'adsorption :

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

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [4]. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique.

L'étude des équilibres d'adsorption permet de séparer un solide susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données.

La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide.

1.3. Paramètres influant sur l'adsorption :

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption . Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption .

L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger: surface , volume , groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité , solubilité ...

Un mélange de composés à traiter va impliquer une compétition d'adsorption (sélectivité) entre les différents constituants et réduire les capacités unitaires d'adsorption (adsorption d'un composé pur) .

L'humidité de l'aire joue un rôle dans le cas du traitement de gaz . En effet, il y a compétition entre l'eau et le composé à adsorber préférentiellement. Ainsi , une humidité importante lors du piégeage de traces de solvant sera néfaste tandis qu'une humidité relative fort en présence d'une concentration élevée ($C > 10 \text{ g.Ncmg}$) de polluant n'aura aucun effet .[5]

1.4. Comment l'adsorption a-t-elle lieu ?

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (figure I.1) :

Etape 1 : Transfert de la particule \longrightarrow Très rapide.

Etape 2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide \longrightarrow Rapide.

Etape 3 : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient

De concentration \longrightarrow Lente.

Etape 4 : Adsorption dans un micropore \longrightarrow Très rapide.

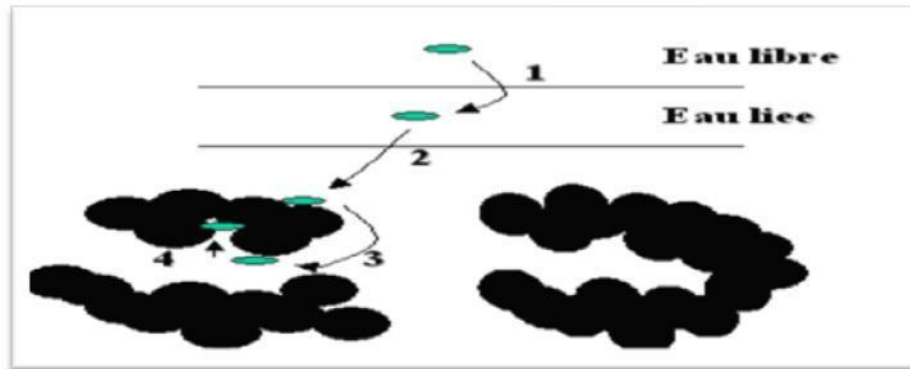


Figure I.1 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption [6]

1.5. Type d'adsorption :

Selon les types et la nature des interactions adsorbant-adsorbé ou les forces qui maintiennent les adsorbés sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption .[7]

1.5.1. Physisorption :

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbé dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (figure 2. 2).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- * La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide
- * Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé,
- * Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité, [8]

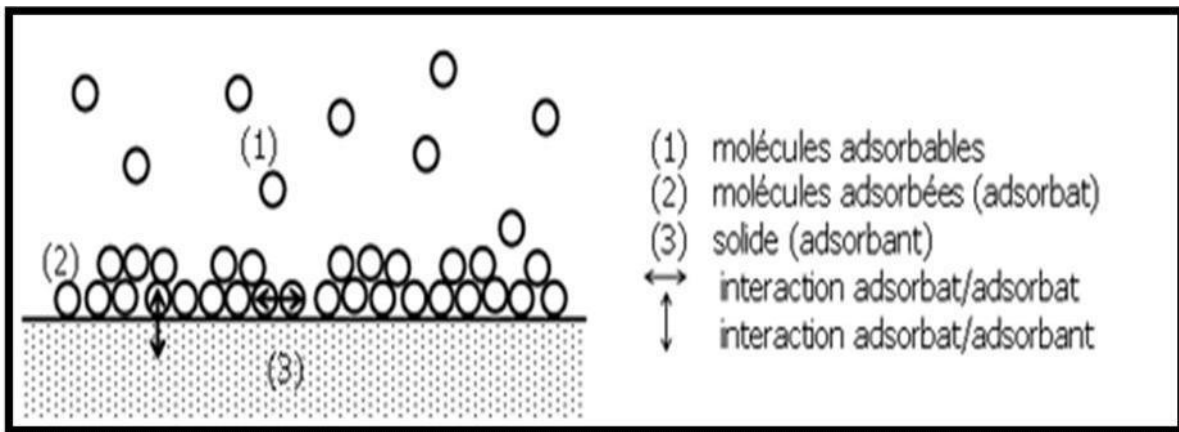


Figure 1.2 : Schéma de l'adsorption physique [8]

1.5.2. Chimisorption [8] :

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons, il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

* Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.

* Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.

* Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique,

La non-réversibilité,*

* Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbants.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

1.5.3. Application :

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

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;

- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité,
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.
- parmi les applications, on cite :
- Le séchage, purification et désodorisation des gaz
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse. [8]

1.6. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- 1)- diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).
- 2)- transfert Intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 3)- réaction d'adsorption au contact des sites actifs , une fois adsorbée , la molécule est considérée comme immobile [9].

1.7. Isothermes d'adsorption :

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une iso 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

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 [10].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation : C_0

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} = \frac{X}{m}$$

Ou

C₀ : 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 [10].

1.7.1. 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 (Sigmoide) , L (Langmuir) , H (Haute affinité) et C (partition Constante).

La figure (1.3) présente cette classification [11].

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 [11]

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 [11].

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 libères 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 [11].

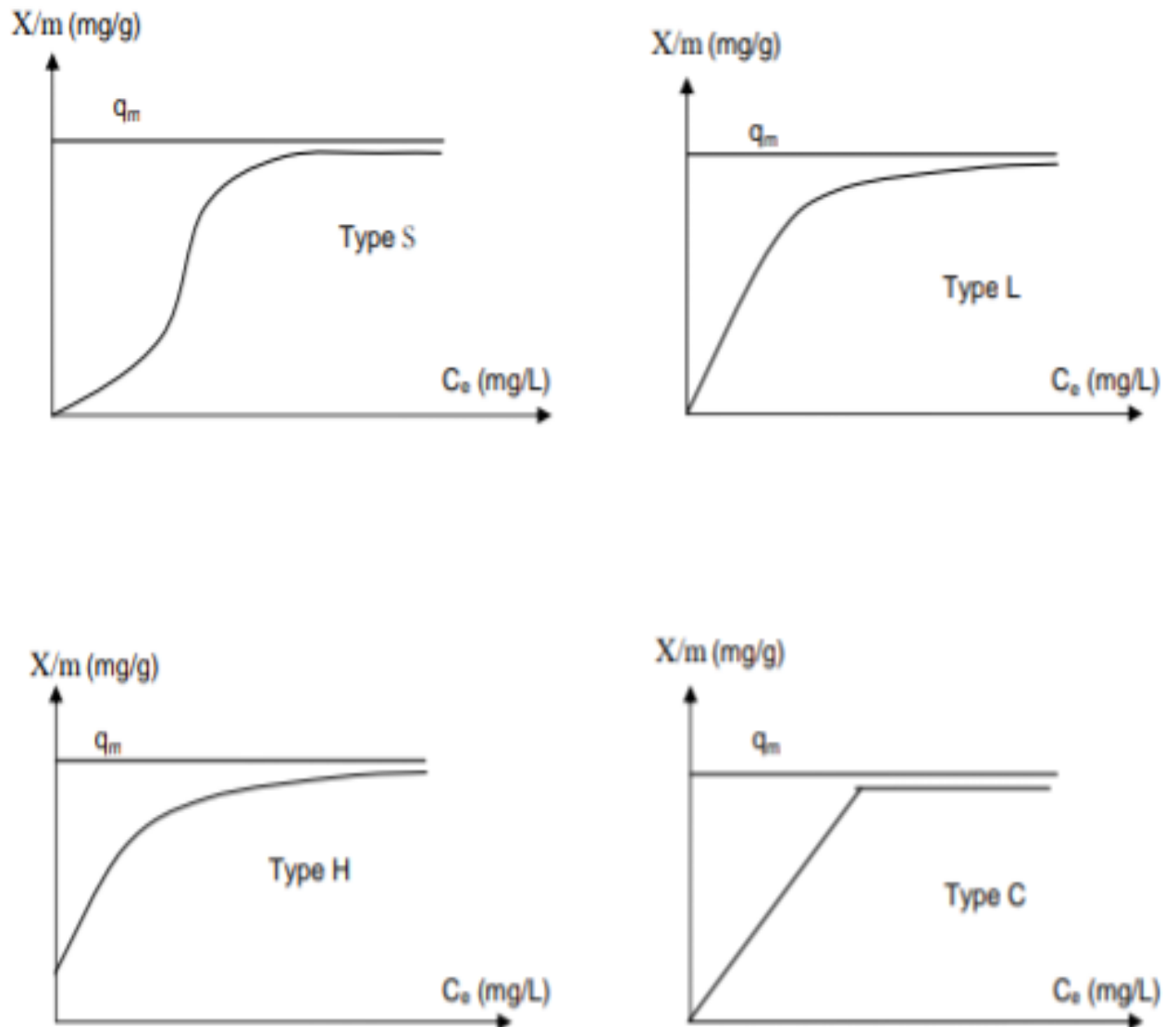


Figure 1.3 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide [7]

I.7.2. Modèle d'isotherme d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

I.7.2.1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir [12] est donnée par la relation :

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

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)

b : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption ($b \propto e^{-\Delta G/RT}$) (1/mg)

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

La relation précédente est linéarisée sous deux formes :

- Par passage aux inverses selon la représentation de Sturm et Morgan [14] (forme I) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e}$$

- Selon la représentation de Weber [15] (forme II) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e$$

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 de 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 (figure. I.6).

La "favorable" de l'isotherme est vérifiée par le paramètre

Adimensionnel RL de Hall [16] et qui se présente sous la forme suivante :

$$RL = \frac{1}{1 + b \cdot C_0}$$

b : constante de Langmuir (1/mg)

C₀ : concentration initiale (mg/L)

Lorsque RL est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est

Linéaire lorsque

RL = 1, défavorable pour RL >1 et irréversible si RL = 0.

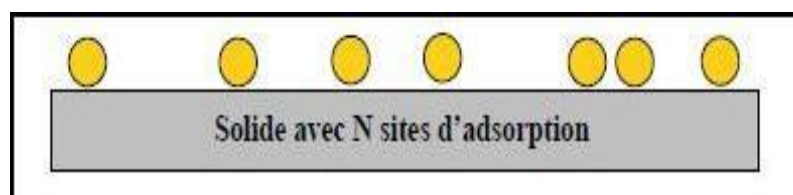


Figure. I.4 : Modèle d'adsorption en monocouche [16]

I.7.2.2. Théorie de BET

Pour généraliser la théorie de Langmuir ; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une

molécule de la couche suivante (figure I.5) [16].

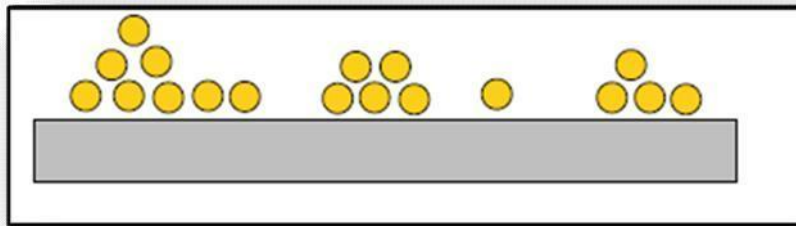


Figure I.5 : Modèle d'adsorption en multicouches [16]

1.7.2.3. Modèle de Freundlich :

Ce modèle postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie également exponentiellement, Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique Ce modèle est décrit par

La formule empirique suivante :

$$q_e = K_f \cdot C_e^n$$

Avec :

q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à

L'équilibre.

K_f : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich, c.-à-d. l'affinité du soluté vis-à-vis

De l'adsorbant.

C_e : concentration de l'adsorbat de Freundlich dans la phase liquide

La linéarisation de l'isotherme de Freundlich est obtenue par représentation

Des données en coordonnées logarithmiques selon : [17]

$$\ln q_e = \ln k_f + n \ln C_e$$

I.8. 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.

I.8.1. Charbons actifs [18]

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m²/g.

Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les Adsorbants les plus répandus.

I.8.2. Adsorbants minéraux

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

I.8.2.1. L'argile

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

I.8.2.2. La zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO₄ et AlO₄, de formule globale (AlO₂M, nSiO₂) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbants. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m² /g mais, ils présentent une bonne sélectivité [19].

I.8.2.3. L'alumine activée

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène.

Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [20].

I.8.2.4. 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 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 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [21].

I.8.3. 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 du styrène et du di vinylbenzène : le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de di vinylbenzène, ce qui confère une porosité inter chaîne 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 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ [22].

I.9. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants ; la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

I.9.1. La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus,

l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

I.9.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber ;
- De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- De sa solubilité : moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- De sa concentration.

I.9.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

- La surface spécifique

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

- La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

- La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [23, 24].

I.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 [25].

I.11. Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répandus, on trouve les charbons actifs.

Chapitre II : Généralité sur le Charbon Actif

II-1-Introduction

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse ou en phase gazeuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, capacité liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, les charbons ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle de l'homme. Parmi ceux-ci, les charbons actifs, « carbonés » à pouvoir adsorbant très élevé, ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération de solvants volatiles, la fixation de colorants et le traitement des gaz [26,27].

II-2-Définition

Le charbon actif est un produit adsorbant [28,29] obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...). Toutes matières premières organique qui contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Néanmoins, les matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif [30]. Une fois ces matières premières sélectionnées, elles sont activée physiquement ou chimiquement dans des fours d'activation. Par cette activation on obtient, une structure de carbone hautement poreuse et très active.

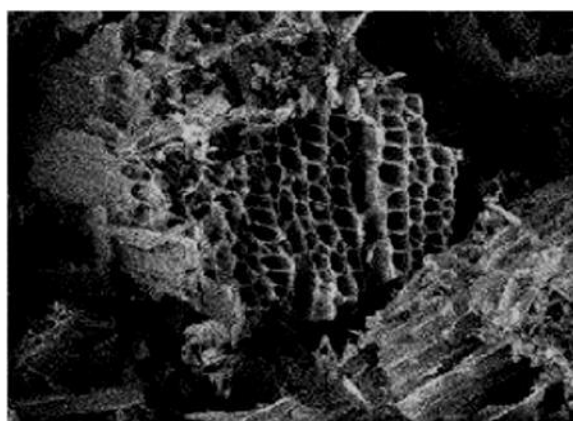


Figure II.1 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique [31].

II-3-Préparation du charbon actif :

On distingue deux méthodes de fabrication du charbon actif qui pour but de libérer les pores du charbon ou de la matière rendue charbonneuse.

3.1/ Méthode thermique :

Elle comporte trois étapes :

- **Déshydratation de la matière :** Elle se fait à une température entre 100 et 170 C
- **Carbonisation :** Elle se fait à une température initiale de 300C qu'on élève jusqu' à 600C. Après pyrolyse de la matière organique avec expulsion du CO , CO₂ , des acides organique , des alcools et des autres produits volatils, on obtient

Un charbon presque pur [32].

- **L'activation :** Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume
- Dans une certaine mesure , d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse
- La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent
- la structure et la largeur des pores [33].
- L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les
- feuillets aromatiques aux agents activant.

/ - l'activation physique :

- L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000 °C) par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélanges, dans ce procédé sont : l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone.
- Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet,
- Abaisse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution homogène de la taille des pores dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse est donc limitée par le transport du gaz oxydant au sein du matériau. Ceci conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [33].

3.2/ Méthode chimique :

Elle aussi, comporte trois étapes : la déshydratation, la carbonisation et l'activation . Cette dernière étape consiste à mélanger la substance carbonisée avec les réactifs utilisés on a : le chlorure de zinc (ZnCl₂), l'acide phosphorique (H₃PO₄). Le résidu est ensuite broyé ou pulvérisé pour fabriquer soit un charbon actif granulé ou en poudre [32].

- **L'activation chimique :**

L'activation chimique se pratique directement sur la matière brute C'est un procédé qui met en jeu des agents très oxydant, tels que : l'acide phosphorique (H₃PO₄), le chlorure de Zinc (ZnCl₂), l'hydroxyde de potassium (KOH), l'acide sulfurique (H₂SO₄)... favorisant la

déshydratation physique [34].

On constate que par cette méthode, la formation de goudrons est réduite au maximum [31].

Après réaction , le matériau est lavé abondamment à l'eau afin d'éliminer toute trace d'agent chimique restant. Le traitement des précurseurs par cet activant améliore le développement de la structure poreuse [35].

II.4.Caractéristiques du charbon actif:

4.1/ caractéristiques physique :

- **Porosité :**

Elle représente la fraction de volume vide d'un adsorbant. Elle est liée à la densité réelle et à la densité apparente par la relation :

$$P = 1 - \frac{d_a}{d} \dots\dots\dots(1)$$

Ou :

P : porosité.

da: Densité apparente.

d : Densité réelle.

La densité apparente étant la poids d'adsorbant nécessaire pour remplir un filtre de volume déterminé tandis que la densité réelle est le rapport du poids d'adsorbant (matière solide) au volume occupé par la matière solide , en tenant donc compte du volume vide entre les particules et dans les pores .

Plusieurs méthodes peuvent être utilisée pour déterminer la porosité d'un solide .De plus, certaines d'entre elles permettent de déterminer la répartition des pores, chose relativement importante, compte tenu du fait que souvent la surface interne (des pores) est supérieure à la surface externe des particules [36].

Structure poreuse d'un charbon activé :

Dans un charbon actif, on peut trouver des pores de différentes tailles. Selon la définition de l'IUPAC (International of Pure And applied chemistry), la porosité est classifiée de la manière suivante :

Micropores : Largeur inférieure à 20 Å°

Micropores : Largeur entre 20Å° et 500 Å°.

Micropores : Largeur supérieure à 500 Å.

Seuls le micro – et les méso pores contribuent à la capacité d'adsorption du charbon activé [37].

- **Densité apparente :**

C'est un paramètre utilisé surtout pour le charbon actifs en grains, c'est le poids de charbon par unité de volume exprimé en kg /m³. L'AWWA (American Water Works Association) recommande l'utilisation de charbon ayant une densité apparente supérieure à 350 kg/m³.

Cette densité apparente détermine avant tout le montant de l'achat du charbon, généralement vendu au poids alors que le traiteur d'eau pense en termes de volumes à remplir. La densité détermine également l'expansion du lit de charbon pendant le lavage à l'eau. Il est préférable de choisir des charbons peu denses [37].

- **La surface spécifique :**

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m²/g.

En fonction du matériau d'origine, du type d'activation et des conditions de sa mise en œuvre, toute une gamme de charbons actifs est obtenue. Leurs surface spécifique peuvent s'étendre de 400 à 2000 m²/g Leurs distributions de microporosité sont variées et peuvent être adaptées à afférents usages [38].

La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77°K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules [39].

- **Friabilité :**

On estime la friabilité d'un matériau en appréciant la quantité de matériau restant utilisable après broyage, c'est –à-dire ayant la même taille effective que l'échantillon initial.

$$\text{Friabilité} = \frac{10}{9}(x-10) = \text{perte en \%} \dots\dots\dots(2)$$

Ou x est le pourcentage en poids du matériau.

Elle est généralement mesurée après 750 coups et 1500 coups de broyage et on considère que le charbon actif est de qualité médiocre quand sa friabilité dépasse les 15 % après 1500 coups [40].

- **La granulométrie :**

C'est la mesure de la dimension des grains du charbon actif. Il est bien évident que tous les grains d'une certaine qualité de charbon actif n'ont pas la même dimension .Ainsi, il est indispensable de faire l'étude statistique des grains du charbon.

La granulométrie consiste à peser un échantillon après s'échange, ensuite par tamisage sur un empilement de tamis normalisés. On note le poids du matériau qui aexprimé ce poids en pourcentage du poids de matériaux utilisés pour l'analyse, on trace ensuite la courbe

représentant ce pourcentage en fonction des vides de maille de chaque tamis [41].

On appellera taille effective la taille correspondant au pourcentage de 10 sur la courbe,(figure II.2), c'est –à-dire la taille correspondant au pour 10% de l'échantillon se trouve au-dessous de cette dimension [42].

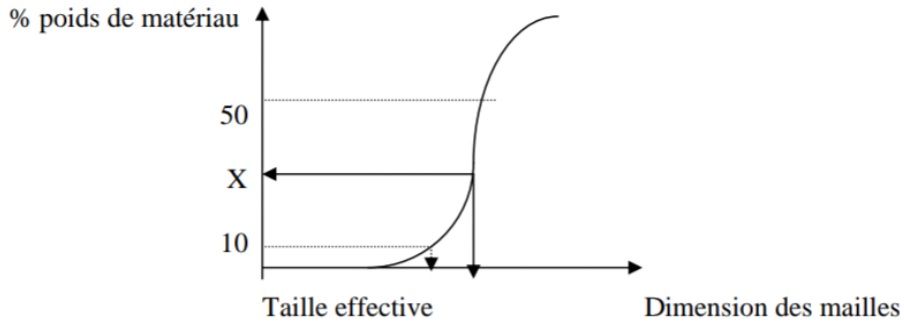


Figure II.2 : Courbe de granulométrie

- **Coefficient d'uniformité :**

C'est le rapport entre la taille correspondant au pourcentage de 50 et celle correspondant au pourcentage de 10 (déterminés à partir de la courbe granulométrique) .C'est un paramètre utilisé surtout pour les charbons en grains.

$$CU = (\text{Taille de } 50 \%) / (\text{Taille de } 10) \dots\dots\dots(3)$$

Plus le coefficient d'uniformité est élevé et plus les fronts d'adsorption se rapprocheront de leur allure théorique. On utilise habituellement des charbons ayant des coefficients d'uniformité de l'ordre de 1.6 [43].

- **Humidité et teneur en cendres :**

Ces deux paramètres sont également importants lorsqu'il s'agit de sélectionner un charbon actif. A la livraison, l'humidité doit être inférieure à 5% tandis que la teneur en cendres ne doit pas dépasser 10 % sinon le PH risque d'atteindre des valeurs élevées et de causer la précipitation des carbonates de l'eau sur le charbon. Ceci entraine évidemment une baisse de la capacité d'adsorption [43].

4.2/ Caractéristiques chimiques :

Elles reposent essentiellement sur la capacité d'adsorption d'un charbon actif vis-à-vis de substances données .Dans certains pays. On utilise l'indice FINAD c'est-à-dire la somme des notes attribuées Our l'adsorption des substances polluantes qui sont le phénol (F), l'Ioden(I),

l'Indole(N), le pentagone (A) et les détergents (D). On se limite souvent aux indices FND.

- **Indice d'iode :**

Pour les charbons actifs destinés à des applications en traitement en des eaux, l'indice d'iode représente la quantité d'iode, exprimée en mg, adsorbée sur charbon actif [43].

- **Indice de phénol :**

Il représente la quantité de phénol C_6H_5OH exprimé en mg, adsorbée sur charbon actif [43].

II-5 –Les type de charbon Actif :

Le charbon actif est mis en œuvre sous la forme d'une poudre très finement divisée maintenue en suspension par agitation un temps suffisant pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint, ou bien encore sous forme de grains dans un lit analogue à ceux des filtres à sable [43].

5.1. Charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon en poudre se présente sous forme de particules de dimension comprise entre 10 et 50 μm et le plus souvent utilisé en combinaison avec les traitements de fabrication. Il est introduit en continu dans l'eau avec les réactifs de floculation .Il se trouve inséré dans les floes et est ensuite extrait de l'eau avec eux (boues) [43]. L'utilisation de charbon actif en poudre dans la boucle de recirculation d'un ultrafiltre permet une élimination des matières organique dissoutes, complémentaire de la membrane, c'est le procédé cristal [43].

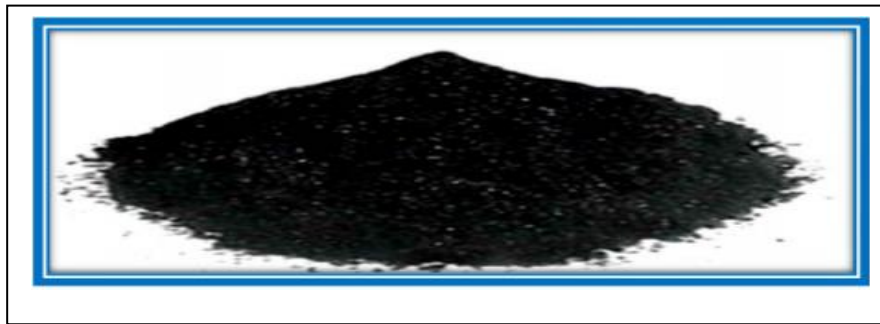


Figure II.3 : charbon actif en Poudre

Tableau II .1: les avantages et les inconvénients du Charbon [43].

Avantages	Inconvénient
Les CAP sont environ 2 à 3 fois moins chers que les CAG (peu coûteux).	La regeneration est impossible.
Leur dosage en quantité réglable peut suivre la concentration du polluant car celle-ci est connue.	Il est difficile d'éliminer les dernières traces d'impuretés sans addition d'un excès.

Le cinétique adsorption est rapide.	La détection des points de pollution est problématique.
Favorite la decantation	La concentration applicable est limitée à 80 mg /L.
Leur emploi nécessite qu'univers – tissement réduit quand le traitement ne comport une étape de floculation-décantation.	Il est utilisé essentiellement à l'occasion de dosages discontinus ou de faible importance.
Le CAG est utilisé sous forme de lit filtrant	Le cinétique d' adsorption est Lente
Il est facile à manipuler	Iles plus couteux que le CAP.
Sa regeneration est. possible	

5.2 - Le charbon actif en grains (CAG) :

Le charbon granuleux s'utilise sous forme de lite filtrants. C'est le procédé logique d'extraction par adsorption. Au fur et à mesure que la concentration de l'eau en produits adsorbables diminue est mise en contact avec des couches de charbon de plus en plus pur. En conservant une vitesse suffisamment importante, il est possible d'extraire totalement les corps adsorbables.

On peut considérer le procédé de filtration sur charbon granuleux comme un procédé de finition particulièrement bien adapté à l'élimination d'un apport continu et modéré de matières polluantes adsorbables. Il faut cependant tenir compte du fait que le lit filtrant constitue une barrière efficace contre une vague de pollution [44]



Figure II.4 : charbon actif en grain

5.3. Charbon actif texture (Fibre) :

Il est fabriqué différemment des charbons actifs en grain ou en poudre, c'est-à-dire que la matière première carbonée est finement broyée puis soumise à une oxydation partielle sous air. Un liant est ajouté à cette poudre afin d'obtenir une pâte qui par un dispositif d'extrusion produit des extrudés cylindriques de diamètre et longueur déterminés (0.8 à 5 mm de diamètre jusqu' à 10 mm de longueur). Ces matériaux sont surtout employés pour les applications en phase gazeuse [45].

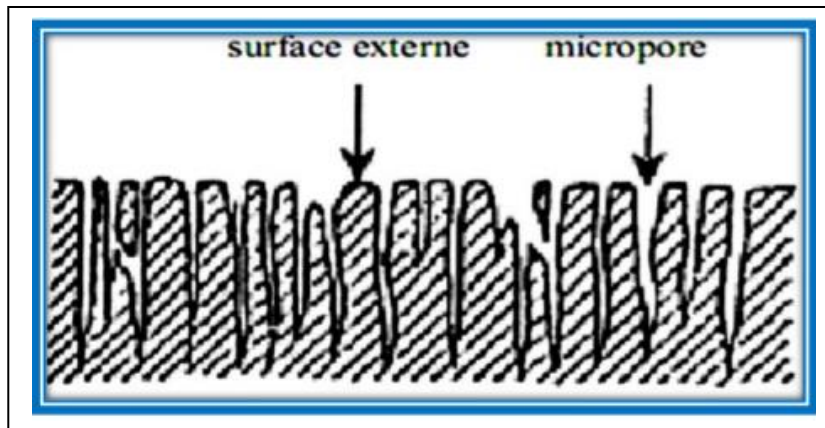


Figure II.5 : Charbon actif en fibre

II-6-Utilisation du charbon Actif :

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

6.1. Dans les traitements industriels :

Il est utilisé pour la purification et récupération des produits, l'adsorption de vapeurs de solvants, la décoloration, la désertisation, pour les procédés de ésochés de séparation de l'azote de l'air [46].

II .7.Caractérisation du charbon :

II-7.1.Spectroscopie ultraviolet-visible :

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm – 1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions

électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. [18].



Figur.II. 6 : Spectroscopie UV-Visible

II.7.2. Diffraction des rayons X :

La diffraction aux rayons X est une méthode classique d'étude de la structure des solides. Lorsque l'on effectue une diffraction aux rayons X sur une poudre cristalline, son diffractogramme présente des raies d'intensités différentes selon le matériau étudié. La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné des atomes dans des plans réticulaires (hkl) tridimensionnels. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés. La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse de phases non destructive. Au début de son introduction (années 1910), la diffraction des rayons X était utilisée surtout pour déterminer les structures des cristaux [47]

II. Principe de la méthode

La diffraction des rayons X consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (hkl) parallèles au support) en fonction de

l'angle entre Les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode $\theta / 2\theta$ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support. Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å.

θ : angle de Bragg (angle entre le faisceau incident et le réseau de plan).

λ : longueur d'onde du faisceau incident en Å.

n : l'ordre de la diffraction. [19]

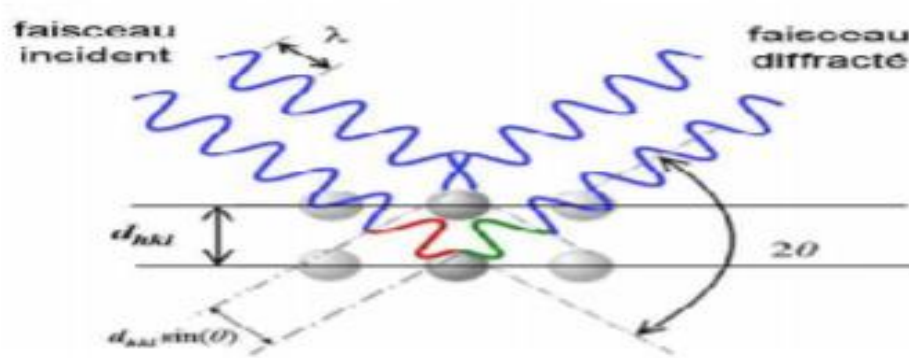


Figure II. 7 : Schéma représentant le principe de la diffraction

II .8. Propriétés physique et chimique de nickel

8.1. Généralités le nickel

Le nickel est un élément chimique, de symbole Ni de numéro atomique 28. L'étymologie du mot provient du suédois Koppers nickel, ce qui signifie « faux cuivre » cuivre et de l'allemand Kuper nickel, pour « cuivre du diable ».

8.2. Utilisation

Le nickel entre dans la composition de plusieurs familles d'alliages métalliques. En dehors des aciers inoxydables (qui n'appartiennent pas à la famille des alliages de nickel mais à celle des aciers), les alliages de nickel peuvent être classés en trois catégories : [48]

- Les alliages fer-nickel
- Les alliages cuivre-nickel (corpo nickel)
- Les superalliages

Des sels de nickel (hydrocarbonate, chlorure, sulfate, hypophosphite....) sont utilisés dans différents industries telles que l'électronique, la catalyse, la galvanoplastie la cathode des piles alcalines et la bijouterie.

8.3. Toxicités du nickel

En petite quantités, le nickel set essentiel, mais un surdosage provoqués par la consommation alimentaire due à la contamination des sols, il peut présenter un risque pour la santé : [48]

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

II.8.2. Propriétés du Nickel :**• Propriétés physiques :**

Le nickel est un métal d'un blanc légèrement jaunâtre, moins blanc, que le platine sa densité, un peu moindre qui celle du cuivre, dépend toutefois de l'état sous lequel on cuivre, dépend toutefois de l'état sous lequel on l'a obtenu :

Les nombres donnés par les différents observateurs varient entre 8,3 et 9,2.

Densité du nickel obtenu par réduction de l'oxyde : Par l'oxyde de carbone et Par le charbon et Par l'hydrogène [49]

• Propriétés chimiques :

Le nickel est inaltérable à l'air sec, à la température ordinaire. A l'air humide, il subit une très faible altération élevée, il prend diverses colorations, superficielle qui le colore en jaune pile. A température comme l'acier, et s'oxyde lentement, en se recouvrant d'oxyde de couleur verdâtre. En le maintenant longtemps au rouge, il se transforme en une masse brune cassante

qui constitue, d'après Tupper, soit un sous-oxyde, soit un mélange de sous-oxyde et de métal, attirable à l'aimant. [49]

Partie II : partie expérimental

Chapitre III :
Adsorption de nickel (II) par charbon synthétisé partir
des noyaux d'olive

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

III.1. Introduction :

La partie expérimentale de ce travail a été réalisée dans le laboratoire de Faculté des sciences et Technologie Département chimie Industrielle Université Mohamed khaidr-Biskra . Ce chapitre, est consacré à la préparation de charbon actif à partir des noix d'olive pour l'élimination de nickel à différentes concentrations, sont : 2000ppm-4000ppm et 6000ppm . Ensuite, nous déterminons les taux d'humidité, les taux de cendre, les taux d'activation, et la conductivité, salinité, TDS, PH de ce charbon .

III. 2.Matériels et méthodes :

- **Appareillage**

- Spectrophotomètre UV-Visible 1800 (SHIMADZO) piloté par un ordinateur.
- Agitateur (Jar teste) .
- Une étuve type BINDER (maximum 400 °C).
- pH mètre, type CONSERT(multé paramètre analysé).
- Tamiseur à effet 3-D type AS200 basic.
- Broyeur mixeur waring Blendoe.
- Four à mouffles type LM 312.06.

- **Les produits utilisés :**

- Hydroxyde de sodium NaOH
- Sulfate de nickel II hex hydrate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) :M=262,85g/mole
- NH_4Cl

- **Spectroscopie UV-VISIBLE**

La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiomètre est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. L'analyse UV a été effectuée sur un spectrophotomètre (UV-1700 pharماسpecshimadzu) **figure IV-1**. D'autres analyses UV ont été effectuées sur un Spectromètre (Shimizu 1650 pc)

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

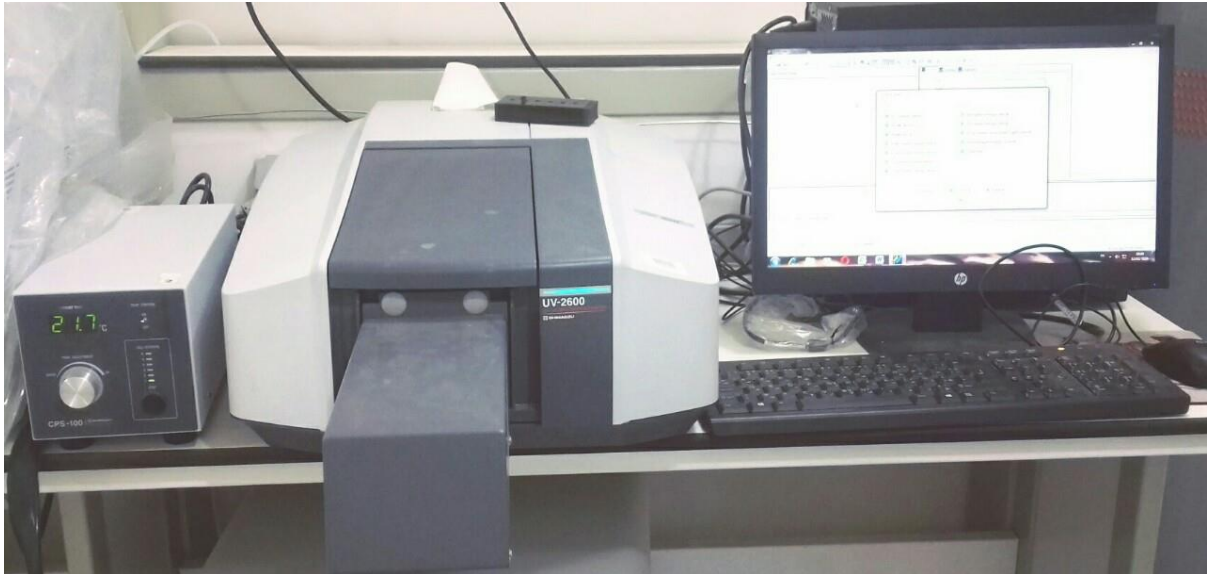


Figure III.1 : Spectroscopie UV-Visible

III.3. Méthodologie expérimentale

III 3.1. Préparation du charbon (brut) des noyaux d'olive

La préparation du charbon brut à partir des noyaux d'olive .Suivie les étapes suivantes : lavage, séchage, broyage et tamisage.

A. Carbonisation :

- **Lavage**

Nous avons procédé au lavage à l'eau chaude des noyaux pour enlever les traces de pulpe et toutes sortes d'impuretés qui collent à ces derniers.



Figure III.2 : Noyaux d'olive

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

- **Séchage**

Après lavage, les noyaux sont placés dans une étuve portée à une température de 100 °C pendant 24 heures afin de faciliter le broyage.



Figure III .3. Etuve thermo Scientifique (Hérauts)

- **Broyage**

Le broyage a été réalisé au moyen d'un broyeur à meules afin d'avoir de petits fragments qui sont à leur tour broyés à l'aide d'un mixeur électrique.



Figure III .4.Broyeur

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

- **Tamisage :**

Dans cette étape, on doit tamiser les échantillons obtenus après le broyage à un tamiseur, pour obtenir des fractions des particules, avec différent diamètres La séparation est ensuite effectuée à l'aide de tamis de différentes mailles.



Figure III.5. Les différents tamis 0.1 selon des diamètres de pore

B. Activation chimique :

Les étapes suivies pendant la fabrication du noir de charbonne à partir des noyaux d'olive sont détaillées dans le schéma ci-dessous (**Figure III.6**)

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

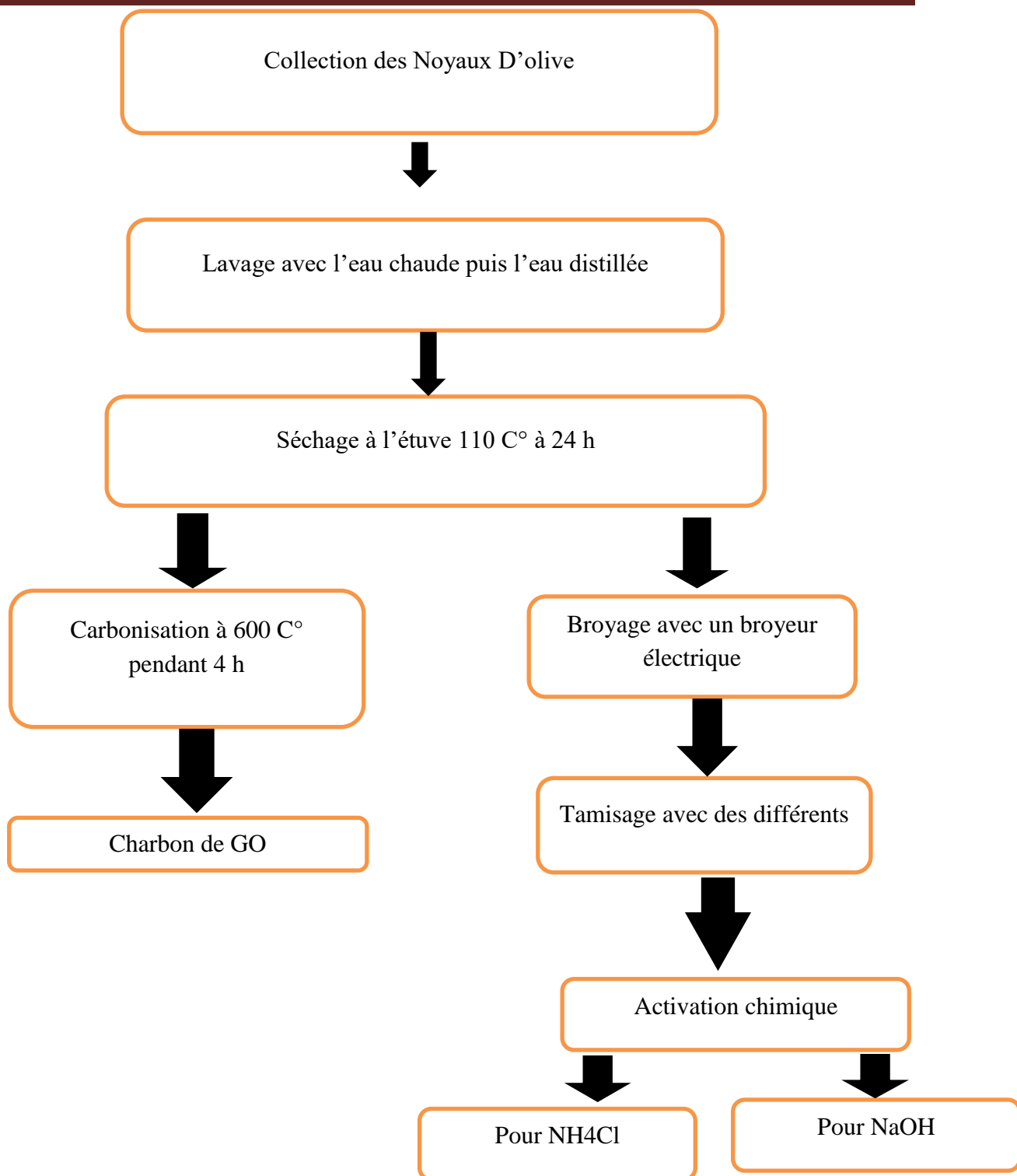
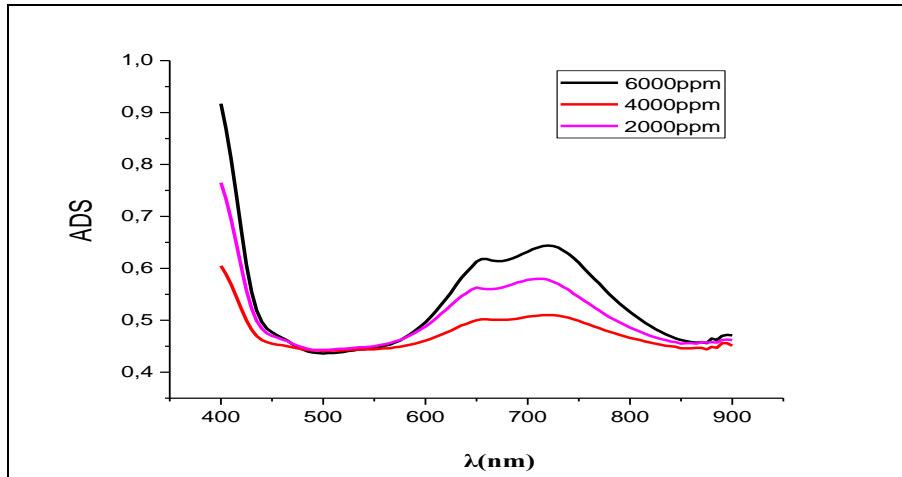


Figure III.6 : Etapes de Préparation du charbon des Noyaux d'olive

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

III .4.Préparation de la solution mère de nickel

La solution mère de la nickel est préparée à raison de 2000 mg/l, 4000mg/l et 6000mg/ l dans 1L d'eau distillée, (pH= 7.28, conductivité de 3.43 Um/cm. T = 20.1 c°). Des dilutions successives sont réalisée selon loi de dilution $C_1.V_1=C_2.V_2$, afin d'établir la courbe d'étalonnage : absorbance = f (concentrations en nickel).



Figure(III.7) : spectre visible du nickel étudié.

Ainsi, les absorbance de solutions de NiSo4 précédemment préparées sont mesurées à 720nm la courbe d'étalonnage montrée dans la figure(III.8)

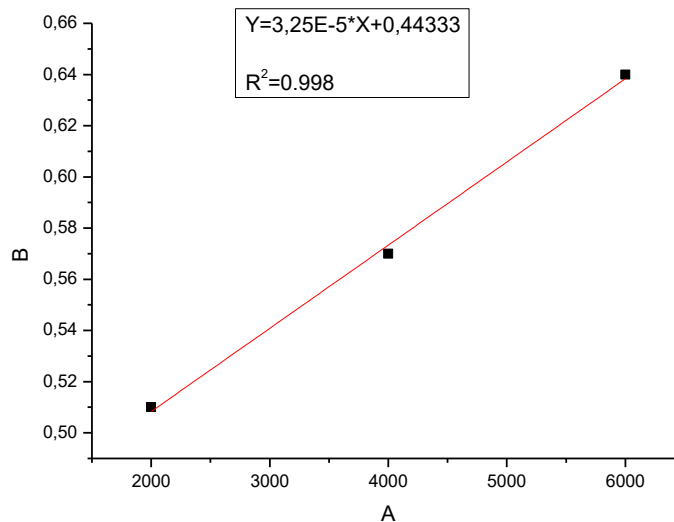


Figure (III.8) : le courbe étalonnage

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

III .4.1.L'activation chimique par les agents chimique (NH₄Cl, NaOH)

Dans notre étude nous avons utilisés l'activation chimique par Deux agents chimique (NH₄Cl, NaOH) .pour choisi le meilleur activant :

Nous avons préparé trois échantillons du charbon brut de la même masse m= 1 g, puis on ajout l'agent chimiques (NH₄Cl (0.1N) et NaOH (0.1N) Pour chaque échantillons et agitation fortement pour avoir des pates homogènes.

III. 5.Etude d'élimination (l'adsorption) du nickel sur charbon actif

5.1. Effet de la concentration initiale du nickel.

Pour étudier l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions de Ni(II), nous avons fait varier la concentration initiale dans l'intervalle de 0 à 6000 mg L⁻¹ en maintenant la dose de l'adsorbant à 1 g et la température à 20 °C et un temps de contact de 2 heures la Vitesse d'agitation (V = 200 tr/min) et pH = 7.28 ., Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III. 9

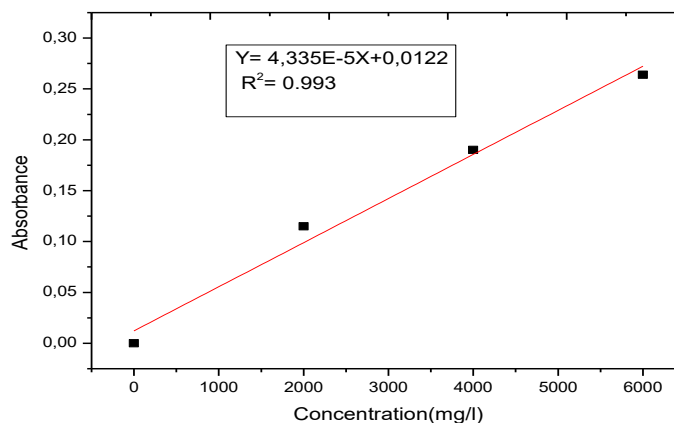


Figure (III.9) : effet de concentration initiale du nickel sur l'adsorption sur charbon activé (noix d'olive).

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

III.6. L'effet de temps :

- Pour (NaOH) :

Pour bien voir l'effet de temps du contact sur l'adsorption du Nickel sur charbon actif, nous avons mis en contact pendant des intervalles de temps différents (**2h** , **1h** , **30 min** , **15 min**) , des solutions de **200 ml** de nickel , dans un concentration initiale d'adsorbat est **1 mg/l** en présence de l'adsorbant dans la solution(0.1N) , au **pH= 7.08** de la solution , a une température de **25C°** , sous une vitesse d'agitation de **300 tr / min**

Les résultats sont présentés par les figures suivantes :

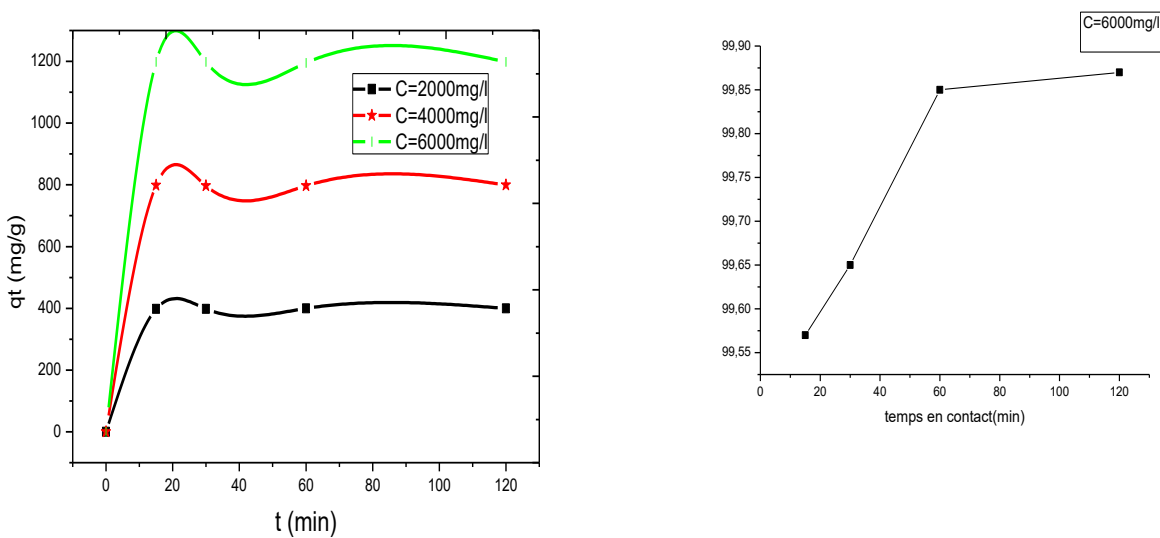


Figure III.10 : Effet du temps de contact de charbon activé(NaOH) sur la quantité d'adsorption et le rendement.

- Pour (NH₄Cl) :

Pour bien voir l'effet de temps du contact sur l'adsorption du nickel sur charbon actif, nous avons mis en contact pendant des intervalles de temps différents (**2h** , **1h** , **30 min** , **15 min**) , des solutions de **200 ml** de nickel , dans un concentration initiale d'adsorbat est (2000 mg/l , 4000mg/l et 6000mg/l) en présence de l'adsorbant dans la solution(0,1N) , au **pH= 6.9** de la solution , a une température de **25C°** , sous une vitesse d'agitation de **300 tr / min**

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

Les résultats sont présentés par les figures suivantes :

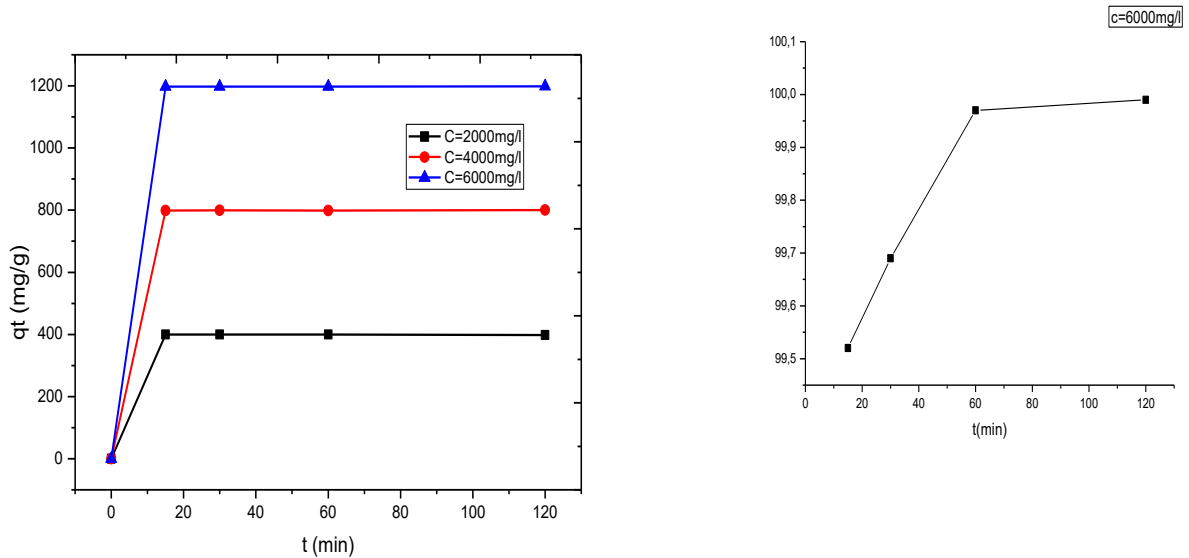


Figure III.11 : Effet du temps de contact de charbon activé(NH₄Cl) sur la quantité d'adsorption et le rendement

On remarque que la capacité d'adsorption des ions de nickel (II) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Ni(II). De plus, on constate que la capacité d'adsorption des ions de Ni(II) par le charbon actif préparé augmente de 400 à 1250 mg g⁻¹ pour l'adsorbant NaOH (figure III .10) et de 400 à 1200 mg g⁻¹ pour l'adsorbant NH₄Cl (figure III .11) quand la concentration initiale augmente de 0 à 6000 mg/L. L'augmentation de la capacité d'adsorption de Ni(II) est le résultat de l'occupation de la surface et des sites libres, inaccessibles à de faibles concentrations de Ni(II) dans la solution et elle pourrait être attribuée aussi au rapport des sites actifs disponibles d'adsorption au nombre de moles initial de Ni(II). En plus, l'augmentation de la concentration provoque l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion des ions Ni(II) en solution dans la surface du charbon actif.

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

III .7.Caractérisation des charbons actifs :

L'étude de la variation ou bien la perte en eau et en matière organique se fait par la variation de la température pendant un intervalle de temps.

7.1. Le taux d'humidité

C'est le rapport, exprimé en pourcentage du poids de l'eau contenue dans le charbon, au poids du même matériau à sec.

- **Mode opératoire**

L'adsorbant de masse m_0 (5g) est à sécher à l'étuve 100 °C pendant une heure .Soit m_1 la masse finale de charbon actif.

Le taux d'humidité est exprimé par la relation :

$$H (\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100$$

7.2. Le taux de cendres

Il permet de connaître la part de matière organique qui entre dans la composition du charbon actif et doit être le plus possible.

- **Mode opératoire**

On pèse un gramme de charbon sec et on l'introduit dans un creuset à calcination, soit P_1 le poids du charbon actif mis dans le creuset. On place ensuite le creuset dans un four à 600 °C pendant 45 min, Après refroidissement, on pèse à nouveau le creuset, soit P_2 le poids des cendres dans le creuset. On exprime le taux de cendre par l'équation :

$$C(\%) = \frac{P_2}{P_1} * 100$$

- **Mesure du pH**

Le pH est une notion qui permet de façon commode et précise de désigner le caractère acide, basique ou neutre d'une solution.

- **Mode opératoire**

On met 1g de l'adsorbant dans un litre d'eau distillée puis on le laisse au repos pendant 24 h, ensuite on mesure son pH à l'aide d'un pH mètre à la température ambiante.

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

Tableau III .1 les propriétés physiques et chimiques du charbon brut et activé des noyaux d'olive

	Charbon brute
Taux de cendre	3,43
pH	7,28
Sanilité	4,24 ppt
TDS	7 ,90 ppt

III .8.Description des essais d'adsorption du nickel sur le charbon activé :

Tous les essais d'adsorption sont réalisés suivant un même protocole expérimental.

- Dans un bécher de 500 ml on introduit un volume de 250 ml du nickel de concentration connue et une masse suffisant de charbon active.
- On utilise pour l'agitation l'appareil de jar-test pour ajuster la vitesse et le temps de contact désiré.



FigureIII .12 : Le procédé d'agitation.

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

III .9.Cinétique d'adsorption sur le charbon Activé :

Dans une fiole de 1 L, on prépare une solution du nickel à 10 mg/l à partir de la solution mère 1g/l.

Après on met en contact la solution du nickel avec 1 g de charbon actif sous agitation dans un bécher en utilisant la plaque d'agitation et barreau magnétique, pendant 2h à 1h à 30 min à 15 min

La solution ensuite est filtrée puis analysée par spectrophotométrie UV visible afin de déterminer la quantité de réactifs sur le charbon dans le domaine de visible ($\lambda=720\text{nm}$)

Le taux d'élimination du polluant par le charbon est exprimé en pourcentage, après 2 h à 1 h à 30 min à 15 min de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.

- La capacité d'adsorption est exprimée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_f) * V}{m}$$

Q_e : capacité d'adsorption (mg/g).

C_0 : concentration initiale (mg/l) à $t=0$

C_f : concentration après adsorption.

V : volume de la solution

m : masse de l'adsorbant (g)

- Le taux d'élimination est exprimé par la relation :

$$\text{Taux d'élimination}(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100$$

C_0 : concentration initiale.

C_t : concentration après 2h à 1h à 15 min à 30 à 15 min de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant

Le rendement ou l'efficacité (E%) d'élimination de nickel est

$$\text{Défini par : } R\% = \frac{C_0 - C_r}{C_0} * 100$$

Ou :

C_0 : concentration initial du composé organique testé (mg / l) .

C_r : conque

traction résiduelle du composé testé à l'équilibre (mg/l)

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

III.10. Isotherme d'adsorption :

Plusieurs lois ont été proposées pour décrire ces isothermes d'adsorption, et de nombreux modèles ont été développés pour caractériser les processus impliqués. Les résultats expérimentaux ont été analysés selon différents modèles : Langmuir et Freundlich,. Les différentes isothermes d'adsorption des ions de Ni(II) sur le charbon actif sont illustrées graphiquement dans la figure III.13, Figure III.15 pour l'adsorbant NH₄Cl, Figure III.14 et Figure III.16 pour l'adsorbant NaOH. A partir de la figure, nous pouvons remarquer que les modèles d'adsorption sont concordants avec les données expérimentales selon l'ordre suivant : Freundlich > Langmuir Les paramètres d'adsorption ont été évalués à partir des isothermes et les valeurs du coefficient de corrélation (R²) pour les différents modèles sont listées dans le Tableau III.2 et tableau III.3.

10.1. Loi de Freundlich :

La linéarisation de la relation du Freundlich

$$\ln Q_e = \ln \frac{X}{m} = \ln (K C_e) = \ln k + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$$

C_e : concentration résiduelle de l'adsorbant à l'équilibre (mg/l)

K, n : constantes de Freundlich caractéristique de l'adsorbant et du charbon concerné

X : Quantité d'adsorbant (mg)

m : Masse de charbon actif (g)

En traçant ($\ln q_e$) en fonction de ($\ln C_e$), on obtient une droite de pente de ($\frac{1}{n}$) et d'ordonnée à l'origine ($\ln K$). La régression linéaire des données expérimentales à l'équilibre suivant l'isotherme de Freundlich est présentée sur la figure :

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

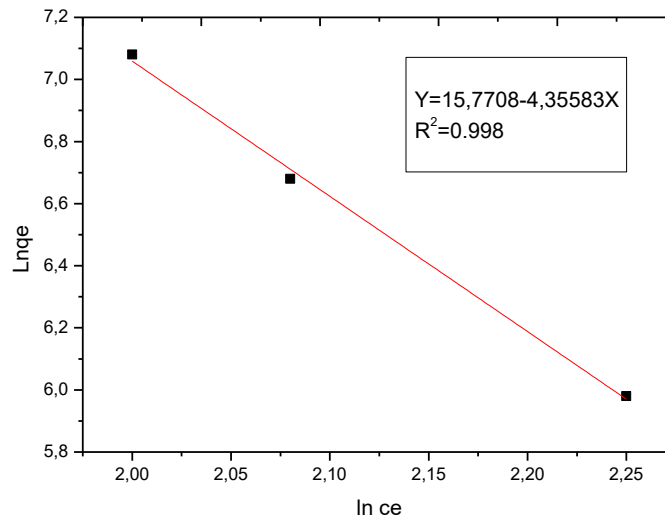


Figure III.13 : Isotherme de Freundlich (charbon activé par NH₄Cl).

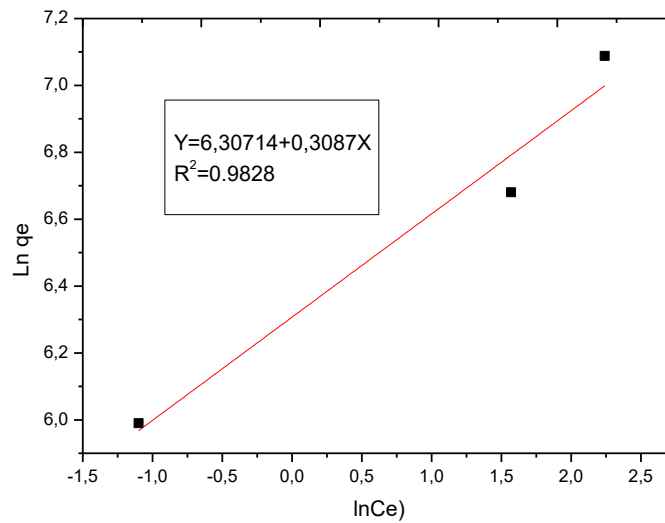


Figure III.14 : Isotherme de Freundlich (charbon activé par NaOH).

10.2. Loi de Langmuir :

La linéarisation de la relation du Langmuir donne

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0C_e}$$

Q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon (mg/g)

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

b : Constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie d'adsorption

Q₀ = Q_{max} : Quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant et formant une couche mono moléculaire en surface (mg / g)

En traçant ($\frac{1}{Q_e}$) en fonction de ($\frac{1}{C_e}$), on obtient une droite de pente ($\frac{1}{bQ_0}$) et d'ordonnée à l'origine ($\frac{1}{Q_0}$). La régression linéaire des données expérimentales à l'équilibre suivant l'isotherme de Langmuir est présente sur la figure :

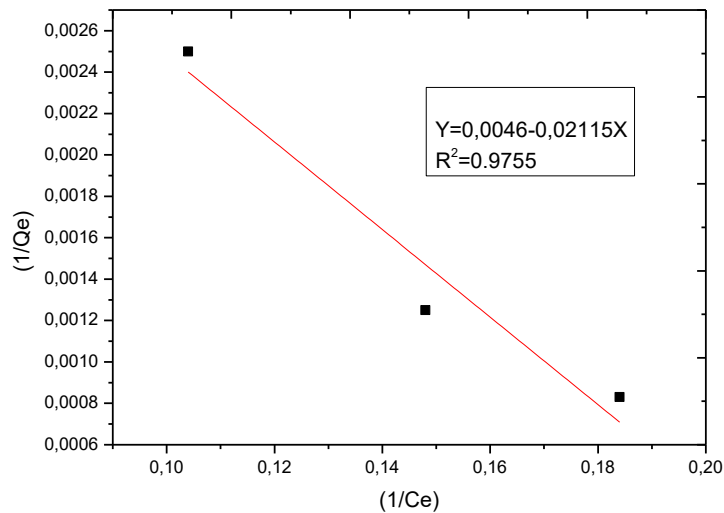


Figure III.15 : Isotherme de Langmuir (charbon activé par NH₄Cl)

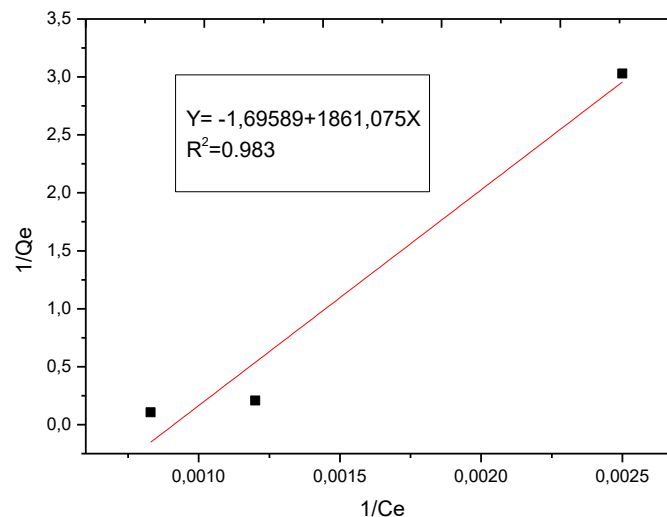


Figure III.16 : Isotherme de Langmuir (charbon activé par NaOH)

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

Tableau III .2 les valeurs des paramètres pour les différents modèles (adsorbant NaOH)

Langmuir (NaOH)			Freundlich(NaOH)		
Qo	B	R ²	K	1/n	R ²
0.583	9,11 ^{E-4}	0.983	1.84	0.3087	0.9828

Tableau III .3 les valeurs des paramètres pour les différents modèles (adsorbant NH₄Cl)

Langmuir(NH ₄ Cl)			Freundlich(NH ₄ Cl)		
Q0	B	R ²	K	1/n	R ²
21.73	0.219	0.975	2.75	-4,35	0.998

D'après les résultats, nous pouvons observer que le modèle de Freundlich possède la plus grande valeur du coefficient de détermination par rapport aux autres isothermes ce qui suggère que l'adsorption des ions de Ni(II) sur la surface du charbon actif est une adsorption multicouche. La valeur de la constante de Freundlich (n) indique la faisabilité du processus d'adsorption.[50.51]

III.11.Modélisation des cinétiques d'adsorption :

11.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Modèle Laguerre) :

En 1898, l'agréer a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation (12).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

K₁(mn⁻¹) : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre

q_t (mg.g⁻¹) : capacité d'adsorption à l'instant t

q_e(mg.mg⁻¹) : capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (12) donne la forme linéaire (13) [50] :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{log } q_e - (K_1 / 2.303) \cdot t$$

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

11.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Dans le souci d'approcher le plus possible mécanisme réactionnel réel, Ho et Mc Kay ont opté plutôt pour un modèle cinétique d'ordre deux. Ces deux modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le domaine d'adsorption des composés minéraux et organique sur les différents adsorbants. Le modèle de pseudo-second ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbât et l'adsorbant solide .Il est donné par formule [50].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t)^2$$

L'intégration de l'équation (14) donne la forme linéaire (15).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 - q_e)^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) * t$$

q_t (mg.g⁻¹) : quantité adsorbée en adsorbât Pr gramme d'adsorbant à un temps t .

q_e (mg.g⁻¹) : quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t .

t (min) : temps en minute .

K_2 (g.min⁻¹. Mg⁻¹) : constant de vitesse

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. La comparaison de la courbe cinétique expérimentale de l'adsorption des ions de Ni(II) par le charbon actif préparé avec les courbes obtenues par modélisation selon les deux modèles cinétique (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre) Figures(III.17 et III.18) .

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

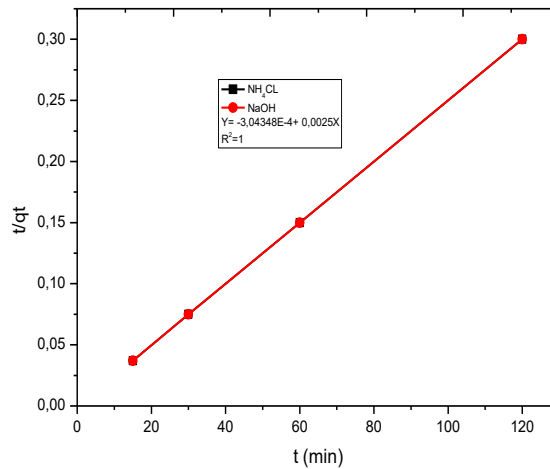


Figure III.17 : Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre d'adsorption du nickel(II) par le charbon préparé (noix d'olive) pour les deux adsorbants

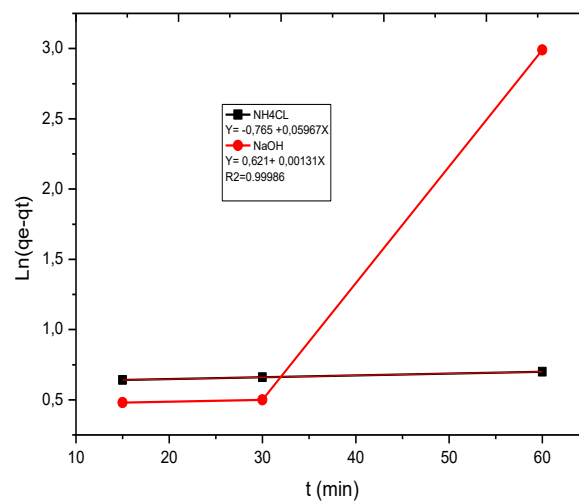


Figure III.18 : Modèle cinétique de pseudo-second -ordre d'adsorption du nickel(II) par le charbon préparé (noix d'olive) pour les deux adsorbants

Les figures (III.17 et III.18) montrent que la cinétique d'adsorption des ions de Ni(II) par le charbon actif préparé pour les deux adsorbants peut être modélisée selon le modèle du pseudo second ordre. Les résultats expérimentaux relatifs à l'étude cinétique d'adsorption ont été comparés avec les deux modèles cinétiques, ce qui permet la détermination des paramètres de ces modèles cinétiques. Nous avons calculés les paramètres des différents modèles cinétiques à partir des courbes tracées (Tableau III.4). [52.53]

Chapitre III : Adsorption de nickel(II) par charbon synthétisé à partir des noyaux d'olive

Tableau III .4: les valeurs des paramètres de cinétique pseudo -première-ordre et cinétique de pseudo- second –ordre de deux adsorbants

Cinétique de pseudo -première- ordre			Cinétique de pseudo- second –ordre		
q _e	k	R ²	q _e	K ₂	R ²
1.85	0.00131	1	400	-8.22	0.9986

D'après les résultats obtenus, indiqués dans le tableau IV.3, nous remarquons que le modèle du pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des ions de Ni(II) par le charbon actif préparé. L'analyse des coefficients de détermination montre que le modèle du pseudo-seconde ordre a donné le meilleur ajustement par rapport aux autres modèles cinétiques ($R^2 = 0,99986$). En effet, la valeur de la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée par le modèle du pseudo-second ordre déterminée expérimentalement ($q_{eexp} = 400 \text{ mg g}^{-1}$). Ces résultats corroborent plusieurs études (Li et al, 2009, Yue et al. 2009, Yenne et al, 2006, Wang & Li. 2005), qui ont trouvé que la cinétique d'adsorption des ions du Ni(II) par charbon actif obéit au pseudo-seconde ordre. Nous pouvons conclure que l'opération contrôlant la vitesse d'adsorption est l'échange d'ions entre les cations (Ni^{2+}) et les protons (OH) présents à la surface du charbon actif. La valeur de la constante de vitesse (k_2) et le taux d'adsorption initiale (h) sont petites en comparaison avec d'autres études (Gupta et al. 2014 ; Kumar et al. 2011 ; Krishnani et al, 2008), ce qui indique que la cinétique du processus d'adsorption est lente. Ce caractère pourrait être attribué à la nature et les propriétés physico-chimiques et structurales de l'adsorbant [54]

Conclusion Générale

Conclusion générale

La présente étude concerne l'utilisation des déchets agriculture après leur transformation en charbon actif en utilise deux activant (NH_4Cl et NaOH) pour l'adsorption des ions de nickel(II).

Les essais d'adsorption des ions de Ni (II) à partir de la solution aqueuse ont été effectués. Les paramètres expérimentaux obtenus pour l'adsorption des ions de Ni (II) pour les deux activant étaient comme suit :

pH (7.2), dose d'adsorbant (1g L^{-1}), temps de contact (90 min), concentration initiale varie

Entre (0 et 6000 mg L^{-1}) et température ($20\text{ }^\circ\text{C}$). Les données isothermes à l'équilibre étaient en bon accord avec le modèle de Freundlich pour les deux adsorbants (NH_4Cl et NaOH). La capacité d'adsorption maximale, Q_{max} , de nickel(II) était de 0.168 mg g^{-1} à $20\text{ }^\circ\text{C}$ pour l'adsorbant NaOH et $Q_{\text{max}} = 0.089\text{ mg g}^{-1}$ à $20\text{ }^\circ\text{C}$ pour NH_4Cl .

Les résultats de l'étude cinétique ont révélé que le modèle cinétique de pseudo-second ordre pour les deux adsorbants décrit mieux les données d'adsorption

Références Bibliographiques

- [1] HAZOURLI, S. et al. " Valorisation d'un résidu naturel ligne-cellulosique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes." Rev. Enter. Renovo. ICRESO 7 (2007) p. 187-192.
- [2] GIRGIS, B. et al. «Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid." *Microspores and messy odorous materials* (2002), 52(2) p. 105-117.
- [3] ANGIN, D. et al. «Production and characterization of activated carbon prepared from date pits and its ability to adsorb reactive dyestuff." *Applied Surface Science* (2013), 280 p. 705-710.
- [4] Melle. Nora SEDIRA. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes Mémoire de magister En chimie physique et analytique Université Mohamed chérif Massalia.2013
- [5] P Whittier, Raffinage et génie chimique, Édition Techno. Paris, 1972
- [6] http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Charbon_actif&oldid=75679853.
- [7] <http://www.lenntech.fr/adsorption.htm>
- [8] C.E. Chitor, Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger. (1992).
- [9] E. Kollar, Aide-mémoire Génie chimique, 2^{ème} Edition DUNOD. (2005) pp.364- 366.
- [10] I. Kindly, J. Delany, Chem. Soc, Faraday Trans. (1989) pp.1-85.
- [11] Activated carbon: Experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach, *Carbon*. 39 (2001) pp.; 1491-1504.
- [12] R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2^{ème} Edition revue et améliorée, Édition de l'École Polytechnique de Montréal. (1990).
- [13] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université M'entourai de Constantine. (2007).
- [14] F. Adeline, L'épuration physico-chimique de l'eau. 4^{ème} Edition, CEBDOC Tec & Doc, Paris. (1998).

Références Bibliographiques

- [15] Langmuir, Modeling of adsorption, Phys. Rev. 6 (1915) pp.78-80.
- [16].D. Mohan, K.P. Singh, Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, Water Research. 36 (2002) pp. 2304-2318.
- [17].W. Stump, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Wiley- interscience, John Wiley ET Sons, 2nd Edition. (1981).
- [18].J. Jr. Weber, Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. ET Pitts J N, Wiley interscience, N Y. Chap. 5 (1972) 199-259.
- [19].Madani Med amine .Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite). University Mohamed Khaider-Biskra 2014.
- [20].Bras, J. Chem. Eng. vol.26 no.2 São Paulo Apr.2009.
- [21]. Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Mémoire de fin d'étude, Université M'entourai à Constantine. (2004).
- [22].H. Freundlich, An adsorption in solution. Z. Physic. Chem. 57 (1906) pp.385-471.
- [23] G.D. Halsey, The role of surface heterogeneity, Advances Catalysis. 4 (1952) pp.259-269
- [24] Fian, Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de char leur, INPG-EMSE. Saint-Etienne. France. (2000).
- [25] Barer, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press. 1978.
- [26] Industrial alumina chemicals, ACS Monograph. 184 (1986).
- [27] C. Moreno-castile, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, (2004) 42, 83, 94. Available online at www.sciencedirect.com
- [28] AVOM, Préparation ET étude physicochimique de charbons de rafles de régimes de Palme, Thèse de Doctorat de 3^è Cycle, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé-

Références Bibliographiques

Cameroun, 1982.

[29] A. HOUAS, I. BAKIR., M. KSIBI et E. ELALOUI, Étude de l'élimination du bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA 40, J.Chim.Phys. 96, p 479-486 ,1999.

[30] J.A.Macia, A, et al, activatisation of Coal tar pitch carbone fibres : Physico activation vs. Chemina activation, carbone, 42(7) : p 1367-1370, 2004.

[31] Zhang, K, W.H. Cheung, and M. Valleix, Rôles of physico and chemina prophéties of activâtes carbone in the adsorption of lead ions, Thermosphère, 60(8) : p 11-29- 40. 2005.

[32] Valleix, M., W.H. Cheung, and G. McKay, Rôles of the textural and surface chemina prophéties of activâtes carbone in the adsorption of acide Blue dey. Langmuir, 22(10) : p. 4574-82. 2006.

[33] J. Omlin, L. Chasaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2010.

[34] E.IBANEZ, "Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux doux et mous " Thèse de Doctorat. Université de NEUCHATEL, **2002**.

[35] N.GHALIMI et A. SIFER, " Essais d'adsorption du phénol et du cuivre sur charbon actif valorisé a base de grignon d'olives " .Mémoire d'ingénieur, Boumer dès, **2006**.

[36] O.BEN BELKACEM, " Valorisation du marc de café dans le domaine du traitement des effluents de l'ennoblissement textile «. Mémoire d'ingénieur, Boumer dès ,**1999**.

[37] A.MEKARZIA, " Utilisation du charbon actif prépare à partir du café dans le traitement et l'épuration des eaux «. Thèse de Magister. Ecole Nationale Polytechnique ,**2000**.

[38] DEGREMONT, «Mémento. Technique de l'eau «. 10 émet édition copyright, **2005**.

[39] A.DILMI, " Essais d'adsorption d'un Pesticide ' le lindane ' sur charbon actif en poudre ".Mémoire d'Ingénieur. Ecole Nationale polytechnique.**2004**.

[40] M.A. SLASLI, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, approche théorique et expérimentale «. Thèse de Doctorat, Université de NEUCHATEL, Décembre, **2002**.

[41] G.COUDERC, " Contribution à l'état de l'adsorption binaire par les charbons non poreux et poreux «. Thèse de Doctorat des sciences chimie physique. Université du NEUCHATEL **2002**.

[42] S.LOTRETTE, " Utilisation des fibres de carbone active comme catalyseur de O- et N-Glycosylation .Application à la synthèse des Saponines et de nucléosides «. Thèse de doctorat ,**2004**

Références Bibliographiques

- [43] C.GOMELLA et H .GUERREE," Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales " .2éme Edition Seyroles, Paris, **1983**.
- [44] Mbayen Gueye, synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie, p 4-8, 2009.
- [45] Skoog.et al principales of instrumental Analysais .6th éd, Thomson Brooks/ Cole, 169(2007)173.
- [46] [https:// Fr.wikipedia.org/wiki/Cristallographie-aux-rayons X](https://fr.wikipedia.org/wiki/Cristallographie-aux-rayons_X).
- [47] [https:// Fr.wikipedia.org/wiki/Analyse-thermogravim%C3%A9trique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse-thermogravim%C3%A9trique).
- [48] John Tunder Mann John K .Tien, Timothy E .Hobson, Kirk-Othmer encyclopédie of chemina technologie 4 th Ed : Nickel and Nickel Alloys, vol 17, John Wiles& Sons.2007
- [49] DE.M .LEAUTE, M membre de L'institut. LE NICKEL Parle MOISSAN et L. OUVREARD 2004
- [50] M.L.SeKrifia. Etude des propriétés adsorbantes des charbons active issus des noyaux de dattes application au traitement d'effluent p 66. 2013.
- [51] D.Ouattara KRA, ND's Arsine KOUADIO, Grah Patrick ATHEBA, B. COULIBALY, A.N'guadi Blaise, K.GBASSI Gilda's, and A.TROKOUREY, Modélisation des propriétés adsorbantes de charbons activés issus de deux variétés d'Acacia (Auriculiformis ET magnum), International Journal of Innovation and Scientific Research Vol. 13 N° 2, pp. 550-551 (2015).
- [52] D.Ouattara KRA, ND's Arsine KOUADIO, Grah Patrick ATHEBA, B. COULIBALY, A.N'guadi Blaise, K.GBASSI Gilda's, and A.TROKOUREY, Modélisation des propriétés adsorbantes de charbons activés issus de deux variétés d'Acacia (Auriculiformis et magnum), International Journal of Innovation and Scientific Research Vol. 13 N° 2, pp. 550-551 (2015).
- [53] S.BEKKOUCHE, Etude de la dégradation photo catalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO₂ P25. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons, diplôme de Doctorat, Université M'entourai Constantine, (2011/2012).
- [54] talit Amel et Mah Djouba Meriem, Préparation de deux nouveaux adsorbants Application à l'élimination de la nickel thèse de magistère, université de lebuira 2015

Résumé

Les noyaux de D'olive forment un résidu naturel non coûteux représentant aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux usées.

L'étude réalisée dans ce travail concerne la carbonisation d'un matériau d'origine végétale dure ; les noyaux d'olive pour le transformer en charbon, puis l'utiliser pour l'adsorption des métaux lourds (nickel).

La présente étude concerne l'utilisation des boues d'épuration après leur transformation en charbon actif les deux adsorbant NH_4Cl et NaOH pour l'adsorption des ions de nickel(II).

Les essais d'adsorption des ions de Ni (II) à partir des solutions aqueuses ont été effectués. Les paramètres expertes expérimentaux optimisés pour l'adsorption des ions de Ni (II) pour les deux adsorbant étaient comme suit : pH (7.2) , dose d'adsorbant (1g L^{-1}) , temps de contact (90 min) , concentration initiale varie entre (0 et 6000 mg L^{-1}) et température ($20\text{ }^\circ\text{C}$). Les données isothermes à l'équilibre étaient en bon accord avec le modèle de Freundlich pour les deux adsorbants (NH_4Cl et NaOH). La capacité d'adsorption maximale, Q_{max} , de nickel(II) était de 0.168 mg g^{-1} à $20\text{ }^\circ\text{C}$ pour l'adsorbant NaOH et $Q_{\text{max}}= 0.089\text{mg g}^{-1}$ à $20\text{ }^\circ\text{C}$ pour NH_4Cl .

Les résultats de l'étude cinétique ont révélé que le modèle cinétique de pseudo-second ordre pour les deux adsorbants décrit mieux les données d'adsorption

Mots clés :

Valorisation, noyaux d'olive, charbon actif, caractérisation, adsorption.

ملخص

تشكل حبات الزيتون بقايا طبيعية غير مكلفة تمثل اليوم ميزة رئيسية لمعالجة مياه الصرف الصحي. تتعلق الدراسة التي أجريت في هذا العمل بكرية مادة من أصل نباتي صلب. حبات الزيتون لتحويلها إلى فحم، ثم استخدامها لامتصاص المعادن الثقيلة (النيكل).

تتعلق هذه الدراسة باستخدام حمأة الصرف الصحي بعد تحويلها إلى الكربون المنشط وهما NaOH و NH_4Cl الممتازان لامتصاص أيونات النيكل (II).

أجريت اختبارات امتزاز أيونات النيكل (II) من المحاليل المائية. كانت المعلومات التجريبية الخبيرة المحسنة لامتصاص أيونات النيكل (II) للمتزين على النحو التالي: الرقم الهيدروجيني (7.2)، جرعة الممتازات (1 جم L-1)، وقت الاتصال (90 دقيقة)، التركيز الأولي يتراوح بين (0 و 6000 مجم L-1) ودرجة الحرارة (20 درجة مئوية). كانت بيانات التوازن المتساوي في التوافق الجيد مع نموذج Freundlich للمتزين (NaOH و NH_4Cl). كانت قدرة الامتصاص القصوى، Q_{max} ، من النيكل 0.168 (II) مجم جرام -1 عند 20 درجة مئوية لمادة NaOH و $Q_{\text{max}} = 0.089$ مجم جرام -1 عند 20 درجة مئوية لـ NH_4Cl .

كشفت نتائج الدراسة الحركية أن النموذج الحركي من الدرجة الثانية شبه الكاذبة للممتازات يصف بشكل أفضل بيانات الامتزاز.

الكلمات الدالة:

الانتعاش، نوى الزيتون، الكربون المنشط، التوصيف، الامتزاز