

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

MEMOIRE

présenté à

L'UNIVERSITE IBN KHALDOUN-TIARET
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE SCIENCES EXACTES

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité :CHIMIE

Option : CHIMIE DES MATERIAUX POUR L'ENVIRONNEMENT

Thème :

ETUDE DE L'ADSORPTION
DES METAUX LOURDS (Cr^{+6} , Cd^{+2})
PAR LE CHARBON DE BOIS

par

M^{elle}: FATIMA HATTAB

Sous la direction du docteur : CHAÏB Messaoud

Soutenu à Tiaret devant le jury :

Président :

Mr. A. DILEM Professeur Université IBN KHALDOUN, Tiaret

Examineurs :

Mr. B.KHATMI Chargé de cours Université IBN KHALDOUN, Tiaret

Mr. L. BELARBI Chargé de cours Université DL Sidi Bel Abbes

Mr. A. DELLAL Maître de conférence Université IBN KHALDOUN, Tiaret

Rapporteur :

Mr. M. CHAÏB Maître de conférence Université IBN KHALDOUN, Tiaret

Date de soutenance : / / 2004

DÉDICACE

*Je dédie ce travail,
avec tous mes profonds respects :*

A mon cher père

*témoignage de son soutien moral ; ses sacrifices
et sa compréhension pendant toutes mes années d'études*

A ma chère mère

La plus patiente et la plus douce des mères

A tous les membres de ma famille

A tous mes amis (es)

A l'Algérie ma patrie

REMERCIEMENTS

Le travail qui fait l'objet de ce mémoire à été réalisé au laboratoire de chimie des matériaux pour l'environnement de l'université IBN KHALDOUN de Tiaret. Sous la direction de Monsieur M. Chaib.

J'exprime tout ma reconnaissance à l'égard de Monsieur M. Chaib maître de conférence à la faculté des sciences et sciences de l'ingénieur de l'université IBN KHALDOUN de Tiaret pour ses conseils, ses encouragements et pour la confiance qu'il m'a témoigné au cours de ce travail. C'est grâce à ses qualités scientifiques et humaines que j'ai pu mener à bien ce travail. Ses conseils ainsi que son ouverture d'esprit m'ont permis, dans bien des cas, d'élargir ma vision sur le sujet traité. Je lui rends hommage et qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis très honoré, et je remercie Monsieur le professeur A. Dilem de l'université IBN KHALDOUN de Tiaret, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance.

Je remercie très vivement Monsieur A. Dellal maître de conférence de l'université IBN KHALDOUN de Tiaret, et messieurs B. Khatmi chargé de cours de l'université IBN KHALDOUN de Tiaret et L. Belarbi chargé de cours de l'université DJILALI LIABES de Sidi Bel Abbès qu'ils m'ont fait en acceptants de participer au jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont finalement aux membres du laboratoire de chimie des matériaux pour l'environnement pour leurs aides et leurs esprits de coopération.

Résumé :

Le présent travail touche aux problèmes de pollution des milieux hydriques par les métaux lourds toxiques tel que le cadmium et le chrome. Plusieurs voies d'élimination de ces métaux a fait l'objet de différentes recherches parmi elles l'utilisation du charbon de bois issu de Pin d'Alep. L'exploitation des résultats nous a permis de connaître les caractéristiques d'adsorption du charbon de bois vis-à-vis des ions métalliques Cd^{+2} et Cr^{+6} . Les mesures de pH et de conductivité électrique ont révélés que notre matériau brut, traité chimiquement et traité thermiquement en suspension dans l'eau a des caractéristiques basiques qui est du au relargage des composés organiques où ions métalliques présents sur le charbon. En conclusion, le charbon du bois traité chimiquement avec NaOH et thermiquement à $600^{\circ}C$ a un taux d'adsorption meilleur relativement au traitement chimique avec HCl et H_2O .

Mots clés :

Charbon du bois, traitement chimique, métaux lourds, adsorption.

ملخص

تتركز دراستنا في إطار تلوث الأوساط المائية بالمعادن الثقيلة السامة مثل Cd^{+2} و Cr^{+6} توجد طرق متعددة لإزالة هذه المعادن منها استعمال الفحم الخام لشجر الصنوبر.

تحليل النتائج ساعد على معرفة خصائص ادمصاص الفحم المستعمل لهذه الشوارد المعدنية. قياس الـ pH و الناقلية الكهربائية أثبتت أن لمادتنا (الخام أو المعالجة كيميائيا و حراريا) في محلول مائي خصائص قاعدية ناتجة عن تحرير مركبات عضوية أو شوارد معدنية موجودة في الفحم كنتيجة ، فحم الخشب المعالج كيميائيا NaOH و المعالج حراريا عند درجة 600° ، يمتلك قدرة الإدمصاص أفضل مقارنة بالفحم المعالج بحمض كلور الماء HCl و الماء.

الكلمات الأساسية:

فحم الخشب، معالجة كيميائي، الإدمصاص، المعادن الثقيلة السامة

Summary:

The research deals with pollution problems of hydrous mediums by toxic heavy metals such as cadmium and chromium. Several ways of elimination of these metals was the subject of various research among them the use of the charcoal resulting from Pine from Alep. The analysis of the results enabled us to know the characteristics of adsorption on the charcoal with respect to the metal ions Cd^{+2} and Cr^{+6} . The measurements of pH and electric conductivity revealed that our material rough, treated chemically and treated thermally in suspension in the water has basic characteristics which is with the salting out of the organic compounds where metal ions present on coal. In conclusion, the coal of the wood treated chemically with NaOH and thermally with 600°C relative has a better rate of adsorption to the chemical treatment with HCl and H_2O .

Key- words:

Charcoal, chemical treatment, heavy metals, adsorption.

Liste des figures

	Page
Figure. 01: Structure typique proposée du charbon.....	28
Figure. 02: Evolution du pH d'une eau distillée en contact avec du charbon de bois en fonction du temps.....	30
Figure. 03: Evolution de la conductivité électrique d'une eau distillée en contact avec du charbon de bois, en fonction du temps.	31
Figure. 04: Influence de la masse du charbon sur la variation du pH_f d'une eau distillée en contact avec ce charbon.	32
Figure. 05: Influence de la masse du charbon sur la variation de la conductivité d'une eau distillée en contact avec ce charbon.	32
Figure. 06: Effet du lavage du charbon sur le pH d'une eau distillée en contact avec du charbon	34
Figure. 07: Effet du lavage du charbon sur la conductivité électrique d'une eau distillée en contact avec du charbon.....	34
Figure. 08: Variation du pH d'une eau distillée en contact avec du charbon traité thermiquement en fonction du temps.....	36
Figure. 09: Variation de la conductivité électrique d'une eau distillée en contact avec du charbon traité thermiquement en fonction du temps	37
Figure. 10: Fonctions de surface du charbon.....	38
Figure.11.a : Dosage de $NaHCO_3$ en contact avec CHRb, par HCl 0.1 N.....	40
Figure. 11.b : Dosage de Na_2CO_3 en contact avec CHRb, par HCl 0.1N avec CHRb, par HCl 0.1N	40
Figure. 11.c : Dosage de NaOH en contact avec CHRb, par HCl 0.1N.....	40
Figure. 11d : Dosage de C_2H_5ONa en contact avec CHRb, Par HCl 0.1N.....	40
Figure. 12.a : Dosage de $NaHCO_3$ en contact avec CHRs, Par HCl 0.1N.....	41
Figure. 12.b : Dosage de Na_2CO_3 en contact avec CHRs, par HCl 0.1N.....	41
Figure. 12.c : Dosage de NaOH en contact avec CHRs, par HCl 0.1N.....	41
Figure. 12.d : Dosage de C_2H_5ONa en contact avec CHRs, par HCl 0.1N.....	41
Figure. 13.a : Dosage de $NaHCO_3$ en contact avec CHRA, par HCl 0.1N.....	42

Fig.01: Structure typique proposée du charbon[43].

Fig.02: Evolution du pH d'une eau distillée en contact avec du charbon de bois en fonction du temps. (CHRB $\Phi \leq 0.25\text{mm}$, $m = 1\text{g/l}$).

Fig.03: Evolution de la conductivité électrique d'une eau distillée en contact avec du charbon de bois, en fonction du temps. (CHRB $\Phi \leq 0.25\text{mm}$, $m = 1\text{g/l}$).

Fig.04: Influence de la masse du charbon sur la variation du pH_f d'une eau distillée en contact avec ce charbon. (CHRB $\Phi \leq 0.25\text{mm}$, t. agit = 100 mn).

Fig.05: Influence de la masse du charbon sur la variation de la conductivité d'une eau distillée en contact avec ce charbon. (CHRB $\Phi \leq 0.25\text{mm}$, t. agit = 240 mn).

Fig.06: Effet du lavage du charbon sur le pH d'une eau distillée en contact avec du charbon ($\Phi \leq 0.25\text{mm}$, $m = 1\text{g/l}$).

fig.07: Effet du lavage du charbon sur la conductivité électrique d'une eau distillée en contact avec du charbon ($\Phi \leq 0.25\text{mm}$, $m = 1\text{g/l}$).

Fig.08: Variation du pH d'une eau distillée en contact avec du charbon traité thermiquement en fonction du temps (CHRT $\Phi \leq 0.25\text{mm}$, $m = 1\text{g/l}$).

Fig.09: Variation de la conductivité électrique d'une eau distillée en contact avec du charbon traité thermiquement en fonction du temps (CHRT $\Phi \leq 0.25\text{mm}$, $m = 1\text{g/l}$).

Fig.10: Fonctions de surface du charbon

Fig.11.a : Dosage de NaHCO_3 en contact avec CHRB, par HCl 0.1N

Fig.11.b : Dosage de Na_2CO_3 en contact avec CHRB, par HCl 0.1N

Fig.11.c : Dosage de NaOH en contact avec CHRB, Par HCl 0.1N

Fig.11d : Dosage de $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ en contact avec CHRB, par HCl 0.1N

Fig.12.a : Dosage de NaHCO_3 en contact avec avec CHRS, par HCl 0.1N

Fig.12.b : Dosage de Na_2CO_3 en contact avec CHRS, par HCl 0.1N

Fig.12.c : Dosage de NaOH en contact avec CHRS, par HCl 0.1N

Fig.12.d : Dosage de $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ en contact avec CHRB, par HCl 0.1N

Fig.13.a : Dosage de NaHCO_3 en contact avec avec CHRA, par HCl 0.1N

Fig.13.b : Dosage de Na_2CO_3 en contact avec CHRA, par HCl 0.1N

Fig.13.c : Dosage de NaOH en contact avec CHRA, par HCl 0.1N

Fig.13.d : Dosage de $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ en contact avec CHRA, par HCl 0.1N

Fig.14.a : Dosage de NaHCO_3 en contact avec CHRT, Par HCl 0.1N

Fig.14.b : Dosage de Na_2CO_3 en contact avec CHRT, par HCl 0.1N

Fig.14.c : Dosage de NaOH en contact avec CHRT, Par HCl 0.1N

Fig.14.d : Dosage de $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ en contact avec CHRT, par HCl 0.1N

Fig.15 : Cinétique d'adsorption du Cr^{6+} sur charbon du bois CHRB ($\Phi \leq 0,25\text{mm}$), $C_0 = 5 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 2$.

Fig.16: Influence de la concentration initiale du Cr^{6+} sur la cinétique d'adsorption

CHRB ($\Phi \leq 0,25mm$, $m = 1g/l$), $pH = 2$.

Fig.17: Variation de la quantité de Cr^{6+} adsorbée en fonction de sa concentration initiale

CHRB ($\Phi \leq 0,25mm$, $m = 1g$), $pH = 2$, $t.agit = 540 mn$.

Fig.18 : Représentation de l'équation de Langmuir en coordonnées inverses

CHRB $\Phi \leq 0,25mm$, $pH = 2$, $T=18^{\circ}C$.

Fig.19: Représentation de l'équation de Freundlich

CHRB $\Phi \leq 0,25mm$, $C_o = 5 mg/l$, $pH = 2$, $T=18^{\circ}C$.

Fig.20: Effet de la masse du charbon sur l'adsorption du Cd^{2+}

CHRB ($\Phi \leq 0,25mm$), $C_o = 2mg/l$, $pH = 6$.

Fig.21: Cinétique d'adsorption du Cd^{2+} sur CHRB ($\Phi \leq 0,25mm$), $pH = 6$.

Fig.22: Effet de concentration initial sur d'adsorption du Cd^{2+} par

CHRB ($\Phi \leq 0,25mm$, $m=1g$), $pH = 6$.

Fig.23 : Représentation de l'équation de Langmuir en coordonnées inverses

CHRB $\Phi \leq 0,25mm$, $pH = 6$.

Fig.05 : Représentation de l'équation de Freundlich.

CHRB $\Phi \leq 0,25mm$, $pH = 6$.

Liste des tableaux

	Page
Tableau. 1 : Répartition des différentes espèces métalliques en fonction de leurs taille.....	6
Tableau. 2 : Caractéristiques chimiques du chrome	7
Tableau. 3 : Caractéristiques physico-chimiques du cadmium	9
Tableau. 4 : Niveau guide et concentration maximale admissible (C.E.E 1980)	10
Tableau. 5 : Fonctions de surface du charbon lavé à l'eau distillée, Ou ayant subit différents traitements	44
Tableau. 6 : Valeurs des paramètres expriment l'influence de la masse du charbon sur l'adsorption de Cr^{+6}	50
Tableau. 7 : Valeurs des paramètres expriment l'influence du pH de la solution sur l'adsorption de Cr^{+6}	54
Tableau. 8 : Valeurs des paramètres expriment l'influence du lavage du charbon sur l'adsorption de Cr^{+6}	56
Tableau. 9 : Valeurs des quantités de chrome (+VI) adsorbées à l'équilibre par charbon du bois traité thermiquement	58
Tableau. 10 : Paramètres d'adsorption évaluées selon Langmuir et Freundlich	60
Tableau. 11 : Valeurs des paramètres exprimant l'influence du pH sur l'adsorption de Cd^{+2}	68
Tableau. 12 : Valeurs des paramètres exprimant l'influence de lavage du charbon sur l'adsorption de Cd^{+2}	70
Tableau. 13 : Valeurs des paramètres exprimant l'influence du traitement thermique sur l'adsorption de Cd^{+2}	71
Tableau. 14 : Paramètres d'adsorption évaluées selon Langmuir et Freundlich	73

Liste des abréviations

O.M.S: Organisation Mondiale de la Santé.

C.E.E: Communauté Européenne.

N.G: Niveau Guide.

C.M.A: Concentration Maximales Admissibles.

D.C.O: Demande Chimique en Oxygène.

C.A.B: Charbon Actif Biologique.

B.E.T: Brunauer, Emmet et Teller.

CHRB: Charbon Brut.

CHRS: Charbon lavé avec la Soude.

CHRE: Charbon lavé à l'Eau distillée.

CHRT: Charbon traité Thermiquement.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I : *Etude bibliographique*

I-1 Introduction	4
I-2 Pollution des eaux naturelles	4
I-2-1 Pollution d'eau par les métaux	5
I-2-1-1 Métaux lourds.....	7
a) Chrome.....	7
b) Cadmium	8
I-3 Normes de qualité des eaux	9
I-4 Dépollution des eaux.....	11
I-5 Etude de l'adsorption	14
I-5-1 Matériaux adsorbant	14
I-5-2 Mécanisme d'adsorption.....	17
I-5-2-1 Adsorption physique	18
I-5-2-2 Adsorption chimique	18
I-5-3 Principaux paramètres influençant le mécanisme d'adsorption	19
I-5-3-1 Propriétés physiques.....	19
a) Solubilité et masse moléculaire.....	19
b) Température et pH.....	19
c) Structure moléculaire du soluté.....	20
I-5-3-2 Relation utilisées dans l'étude de l'adsorption.....	20
a) Modèle de Langmuir	21
b) Relation empirique de Freundlich	21
c) Relation d'ELOVICH et LARINOV	22
d) Equation de Mckay et Col	23

CHAPITRE II : *Etude bibliographique*

II-1 Introduction	24
II-2 Traitement du matériau adsorbant.....	26
II-2-1 Procédé d'activation par vapeur	26
II-2-2 Procédé d'activation chimique.....	27
II-2-3 Impuretés du charbon	27
a) Lavage du charbon.....	27
b) Traitement thermique du charbon.....	27

Introduction Générale

Introduction générale

Sans eau, c'est une évidence pas de vie sur terre. Il y a près de quatre milliards d'années les premières formes de vie se sont manifestées au sein des étendues d'eau qui recouvraient la terre primitive.

Environnement propice à l'apparition de la vie, l'eau est également le composant principal du milieu intérieur des êtres vivants (animaux, végétaux, micro-organismes). Elle représente en moyenne 70% de leur poids.

L'eau est donc un élément majeur de la biosphère. Elle se présente sous différentes formes : liquide (cours d'eau, mers et océans à la surface du globe et nappes d'eau souterraines), gazeuse (vapeur d'eau de l'atmosphère) et solide (calotte glacière, glaciers, neige).

Si l'eau se trouve partout, elle est pourtant utilisable uniquement sous la forme d'eau douce par les organismes terrestres qui sont les êtres humains en particulier. Or, l'eau, qui recouvre les trois quarts de la surface de la planète, est essentiellement de l'eau de mer (97,5%).

Les réserves d'eau douce (les 2,5% restants) ne représentent que 37.800 Km³. En outre, une grande partie de l'eau douce se trouve sous forme solide au niveau des pôles.

L'eau douce liquide représente 2,24% des réserves totales d'eau.

Conclusion, moins de 0,03% de l'eau de notre planète s'avèrent directement consommable.

Cette proportion est encore très inégalement répartie à la surface de globe terrestre (exemple : rareté de l'eau potable dans de nombreuses régions, particulièrement en Afrique).

Dans les pays en voie de développement la consommation moyenne d'eau par individu et par jour est de 50 litres. Dans les pays industrialisés elle dépasse 500 litres par jour. Cette consommation moyenne d'eau augmente avec la poussée démographique et le développement industriel.

L'industrie use à profusion de toutes les fonctions de l'eau : matière première, fluide et solvant.

A notre époque où le développement de la démographie et de la croissance industrielle conditionnent notre environnement et notre manière de vivre, il importe plus que jamais de nous inquiéter de tout ce qui peut nuire à notre bien-être et à nos conditions de vie.

Parallèlement la pollution active s'est rapprochée et développée autour des centres industriels, créant aussi de grandes villes dont les habitants déversent

quotidiennement leur flux polluant dans un milieu récepteur pouvant être un lac, une rivière, une mer, une nappe souterraine, un barrage ...

Cette double pollution urbaine et industrielle tendra irréversiblement à limiter nos ressources en eau, si des sérieuses mesures préventives ne sont pas prises.

Toujours, l'agriculture utilise une part substantielle de l'eau douce en raison du développement intensif des terres agricoles non seulement dans les pays développés mais aussi dans tous les pays en voie de développement dans le seul but d'obtenir des rendements importants voire satisfaisants.

Il s'est avéré que ces différentes activités acheminent une pollution d'eau souvent variable dans le temps et dans l'espace. Ces effets toxiques provoquent la dégradation de la qualité de l'eau engendrant des maladies et la disparition progressive de la vie aquatique en générale.

Cet état des choses nous impose plus que jamais de nous engager dans une véritable lutte incessante contre la pollution quelque soit son origine afin de limiter les risques des composés chimiques (organiques ou minérale) pouvant toucher significativement non seulement les sols mais aussi et surtout la santé humaine.

Devant la raréfaction des eaux douces et dans le souci permanent d'économiser au maximum l'eau de consommation, une multitude de chercheurs se sont investis en force à travers le monde afin d'explorer toutes les formes de traitements des eaux usées qu'elles soient urbaines, industrielles au autres.

Depuis les années 1945, le grand boom industriel a contribué dans une large mesure à l'apparition dans le milieu naturel d'une variété infinie de polluants dont notamment les métaux lourds.

A l'heure actuelle, il existe plusieurs procédés de traitement des eaux usées (coagulation, floculation, décantation, centrifugation, séparation par membranes, adsorption, échange d'ions, oxydation-réduction etc....) [1], [2].

Le choix du type de traitement des eaux se fait en fonction de la nature des polluants et en prenant en compte l'aspect économique du procédé, Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de faible coût utilisant de différents adsorbants (argile, sciures ou écorce de bois...) [3], [4], [5].

L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées, le charbon du bois, le matériau le plus communément utilisé est onéreux, ceci limite son utilisation dans les pays en voie de développement.

L'objectif de ce présent travail est d'étudier l'adsorption des métaux lourds (Cr^{+6} et Cd^{+2}) par un adsorbant constitué de charbon de bois brut à base de Pin d'Alep très répandu dans la région de Tiaret.

Dans cette études on a mis au point quatre échantillons de charbon de bois, les trois premiers ont été traités chimiquement (lavé à l'eau distillé, avec la soude et un avec l'acide chlorhydrique) tandis que le quatrième a été traité thermiquement et chaque échantillon a été soumis à un test de validation afin de déterminer la capacité d'adsorption autrement dit le pouvoir de rétention du charbon de bois en chrome et Cadmium en se basant sur le modèle théorique de Langmuir et Freundlich.

Les résultats des expériences obtenus et interprétés faisant l'objet d'une conclusion générale.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I-1 Introduction :

La connaissance de la forme et de la nature des polluants dans l'eau s'avère nécessaire pour un meilleur choix du procédé d'élimination ou de réduction de ces polluants.

Plusieurs techniques sont utilisées pour l'élimination de la pollution organique et métallique dans l'eau : oxydation [6], [7], réduction puis précipitation [8], échange d'ions [9] ... L'adsorption sur les matériaux solides reste la technique la plus utilisée [3], [5], [10], car elle est plus efficace et évite la pollution par les produits secondaires.

Le présent chapitre illustre quelques formes métalliques les plus rencontrées dans les eaux naturelles, l'accent est mis en particulier, sur l'origine de la pollution, les principales méthodes mise en œuvre pour son élimination et sur les normes recommandées par l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S) et la Communauté Européenne (C.E.E).

Une partie bibliographie est réservée à l'étude de l'adsorption et les matériaux adsorbants utilisés pour l'élimination des polluants minéraux dans l'eau, ainsi que les mécanismes et les principaux paramètres influençant le processus d'adsorption. En fin, différentes relations utilisées dans l'étude des mécanismes d'adsorption sont rappelées.

I-2 Pollution des eaux naturelles :

La notion de pollution est une notion relative et avant de déclarer qu'une eau est polluée, il conviendra de savoir à quel usage elle est destinée et quels critères de qualité on peut accepter.

Pour l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S) il faut entendre par pollution « toute modification des propriétés physiques, chimiques ou biologiques d'une étendue d'eau quelconque d'un pays considéré, ou tout rejet de substances liquides, gazeuses, ou solides dans une telle étendue d'eau de nature à créer une nuisance ou à rendre l'eau dangereuse ou préjudiciable du point de vue, soit de la santé, de la sécurité et de la bien-être publique, soit de ses usages légitimes à des fins domestiques, commerciales, industriels etc.» (O.M.S).

Les besoins en eau dans le monde deviennent de plus en plus croissants. Les traiteurs d'eau sont donc amenés à protéger les ressources en eau de toute contamination.

I-2-1 Pollution d'eau par les métaux :

Les effluents industriels dont la composition est complexe et très variable avec le type de l'industrie, les eaux minières caractérisées par la matière en suspension, et les sels minéraux sont parmi les principales origines de la pollution métallique. Ainsi, il arrive souvent qu'une eau souterraine ou de surface présente une pollution métallique, d'origine naturelle ou résultante d'une contamination par des rejets industriels. Les métaux polluants se trouvent souvent sous formes très variées, ce qui rend leur élimination difficile.

Pour mieux prévoir le devenir des différents métaux, le long d'une chaîne de traitement, il est nécessaire de connaître la forme sous la quelle ils existent dans l'eau (à l'état libre ou complexée) BATELY[11] a généralement distingué les formes métalliques suivantes :

- **La phase dissoute** qui peuvent renfermer les ions hydratés, des complexes minéraux ou organiques...
- **La phase colloïdale**, minérale ou organique.
- **La phase particulière**, constituée généralement de métaux adsorbés sur les argiles.

Les éléments métalliques présents dans les eaux souterraines et de surface pouvant être présents sous formes très variées.

Le même auteur a reparti les différentes espèces métalliques en fonction de leur taille selon le schéma suivant :

FORMES METALLIQUES RENCONTREES DANS LES EAUX NATURELLES			
Taille (mm)	Poids moléculaires	Formes métalliques	Exemple
< 1	< 250	Ion métallique libre Ion hydraté	Mn ²⁺ /Cu ²⁺ Cd(H ₂ O) ₆ ²⁺
1		Complexe minéral simple	Pb (H ₂ O) ₆ Cl ₂
	5000	Complexe organique simple	Cu-Glycinate
2	10000		M ₂ (OH) ₂ CO ₃
3	1000000	Complexe organique	M-acide fulvique
10		Adsorbé sur colloïde minéral	Cu ²⁺ /Fe ₂ O ₃ - Pb ²⁺ /MnO ₂
		Adsorbé sur colloïde organique	Cu ²⁺ /acide humique
		Adsorbé sur colloïde mixte Particule (argile détritiques...) articulaire	Cu ²⁺ /acide humiques/Fe ₂ O ₃
500		Retenu sur membrane (0,45µm)	Adsorbé sur cellule vivantes
1000			Adsorbé sur minéraux solides et précipités

Tableau n°01 : Répartition des différentes espèces métalliques en fonction de leur taille [11].

1-2-1-1 Métaux lourds:

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

a) Chrome :

Le chrome existe dans la nature sous forme de dérivés. Le chrome pur est obtenu par électrolyse ou à partir d'iodure de chrome.

Il peut présenter plusieurs degrés d'oxydation (-II à +VI), le degré (+III) est le plus stable. A ce degré d'oxydation correspond l'oxyde Cr_2O_3 , c'est la forme la plus répandue du chrome à l'état naturel. De nombreux sels en solution aqueuse ont une coloration grise bleue.

Celle-ci dû à l'ion $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{+3}$ que l'on retrouve dans les hydrates cristallins. Au degré d'oxydation (+VI) correspondent les chromates K_2CrO_4 et les bichromates K_2CrO_7 de couleurs respectives jaune et orange.

Le chrome est un élément très utilisé dans l'industrie de galvanoplastie, tannage de cuir, préparation des alliages etc. Les effluents issus de ces industries, sont très chargés en chrome présent sous différentes formes, en particulier le chrome (+VI). Celui-ci constitue l'espèce la plus polluante. Sa concentration dans ces rejets peut varier de 10 à 100 mg/l [3].

M = 51.99 g/mol Forme : dur et ductile Couleur : Argenté Odeur : inodore Point de fusion : 1857°C Densité (20°C) : 7.19	Utilisation : alliages, plaquages en chromes et céramiques. Solubilité (20°C) : insoluble dans l'eau
--	---

Tableau n°02 : Caractéristiques chimiques du Chrome.

Les composés de chrome présentent un risque majeur sur la santé humaine, risque cancérigène pour les embryons et fœtus en ce qui concerne le chrome (+VI).

Les intoxications chroniques peuvent entraîner des altérations du tube gastro-intestinal. Le composé peu s'accumuler dans la foie, les reins, la glande thyroïde et la moelle osseuse.

b) Cadmium :

Le cadmium est un élément relativement rare et n'existe pas naturellement à l'état natif. Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, ou il est souvent associé au zinc et au plomb.

Le cadmium dans l'environnement n'est quasiment jamais trouvé à l'état métallique, mais dans son état d'oxydation unique, c'est à dire +II (ATSDR, 1993 ; HSDB, 2001). Les composés du cadmium sont l'oxyde de cadmium, le chlorure de cadmium, le sulfure de cadmium (ATSDR, 1993).

Dans l'eau il provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines.

Relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques (HSDB, 2001).

Il est également obtenu comme sous-produit de raffinage du plomb et de cuivre en plus utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des stabilisants pour les matières plastiques, des alliages.

Il présente un risque sur la santé : par voie orale, les symptômes observés sont: un épisode de gastro-entérite avec crampes épigastriques, des vomissements, des diarrhées et des myalgies.

L'effet émétique du cadmium est un facteur pouvant expliquer la faible mortalité par cette voie.

Une intoxication mortelle a cependant été observée suite à l'ingestion volontaire de 5 g d'iodure de cadmium (Wisniewska-Knypl et al. 1971). Inhalation 0.7 souris 30 minutes [12].

Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,7
Masse volumique	8,7 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	321 °C
Température d'ébullition	767 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,097 (+2)
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Energie de première ionisation	866 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1622 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0,402 V
Découverte	1817. Son nom vient de la mine de zinc de Kadmos près de Thèbes

Tableau n°03 : Caractéristiques physico-chimiques du Cadmium.

I-3 Normes de qualité des eaux :

Les normes de qualité portent généralement soit sur les caractéristiques de l'eau réceptrice, soit sur celle de l'effluent traité. Les normes de qualité des eaux réceptrices sont établies en fonction des critères de dilution tenant compte du seuil de toxicité du polluant, ou en fonction d'exigences particulières établies pour le milieu récepteur.

Quand les normes portent sur l'effluent, elles sont établies sur la base de la concentration en polluant qui peut être déversé ou en fonction du degré de traitement requis pour un effluent traité dans une filière de traitement .

Les eaux sont soumises à une pollution industrielle dont la concentration en métaux toxiques peut nécessiter un traitement permettant de la réduire à un niveau aussi proche que possible des normes de potabilisation.

Les principaux éléments minéraux en traces retenus par la directive du conseil de la Communauté Européenne (Directive de 15 juillet 1980, publiée dans le journal officiel des communautés de 30 Août 1980) avec les niveaux guides (N.G) et les concentrations maximales admissibles (C.M.A) sont indiqués dans le tableau

Classification	Eléments	N.G (mg/l)	C.M.A(mg/l)
Substances indésirables	Aluminium	0,05	0,2
	Bore	1	-
	Fer	0,05	0,2
	Manganèse	0,02	0,05
	Cuivre	0,1-3	-
	Zinc	0,1-5	-
	Argent	-	0,01
Substances toxiques	Arsenic	-	0,05
	Cadmium	-	0,005
	Chrome	-	0,05
	Mercure	-	0,001
	Nickel	-	0,05
	Plomb	-	0,05
	Sélécium	-	0,01

Tableau n° 04 : Niveau guide et concentration maximale admissible (C.E.E 1980).

Pour les éléments toxiques, les normes établies ne sont exprimées qu'en terme de concentrations maximales admissibles, la valeur de niveau guide de chacun de ces éléments n'a pas été proposées. Le cuivre et le Zinc que ne sont affectés d'aucune concentration maximale admissible dans les normes (C.E.E) ont des valeurs fixées par la législation française respectivement 1 et 15 mg/l.

I-4 Dépollution des eaux :

L'eau a longtemps été considérée comme une ressource inépuisable. On se rend compte depuis peu de temps que ce n'est pas le cas, du moins en ce qui concerne l'eau potable. L'eau essentielle aux processus vitaux de l'homme et des espèces animales ou végétales est primordiale pour nos activités (hygiène, économie, loisirs). Le principal problème relié à la consommation de l'eau touche surtout sa qualité.

La diversification, l'augmentation et la quantité de polluants rejetés sans traitement détériorent grandement le milieu aquatique et engendrent des risques pour la santé.

Dans des conditions naturelles, l'eau est généralement exempte de microbes pathogènes (bactéries, parasites, champignons ou virus) et les éléments chimiques (sels minéraux, matière organiques, etc.) sont habituellement présents à des concentrations acceptables. Cependant, nos activités (pollution industrielle, agricole ou urbaine) peuvent modifier la composition naturelle de l'eau et la rendre impropre à la consommation mais le niveau de pureté peut être obtenu par différentes techniques qui peuvent parfois être combinées.

Certaines de ces techniques sont l'échange ionique, l'osmose inverse, la distillation et différents types de filtration [13].

- Distillation :

La distillation est un long processus établi pour la purification d'eau dans laquelle l'eau est chauffée jusqu'à ce qu'elle s'évapore et que la vapeur condensée soit recueillie. Le matériel est relativement peu coûteux, mais il demande beaucoup d'énergie. En effet il faut 1 KW d'électricité par litre d'eau produite. Selon la conception du distillateur, l'eau distillée peut avoir une résistivité d'environ 1MW et elle sera stérile.

- L'échange ionique :

L'échange ionique est largement répandu dans les laboratoires pour fournir de l'eau épurée sur demande. Les déionisateurs de laboratoire incorporent invariablement des cartouches à lit mixte composées de résines d'échange ionique,

qui retournent à une station de régénération pour se recharger lorsque elles sont épuisées.

En effet quand on utilise des matériaux en résines de grande pureté le matériel ionique est enlevé de l'eau pour donner une résistivité maximum de 18,2 MW.cm (à 25°C).

- **Osmose inverse :**

L'osmose se résume de la manière suivante : c'est un mouvement de solvant qui se produit entre deux solutions d'inégales concentrations à travers une membrane hémiperméable qui ne laisse passer que le solvant et pas les solutés.

Le phénomène d'osmose fut découvert par Dutrochet(1826) qui constata, dans un récipient à deux enceintes remplis d'eau sucrée et d'eau pure est séparé par une membrane en vessie de porc, que les échanges se produisaient comme si les molécules de sucres attiraient l'eau extérieure. Le niveau d'eau s'élevait alors dans une des deux enceintes jusqu'à ce que la pression engendrée vienne s'opposer à ce flux d'eau.

Ainsi l'équilibre était atteint et la valeur de cette pression fut appelée pression osmotique de la solution chargée.

On peut relier cette pression à la concentration des espèces en solution

$$\Pi = \sum C_i.R.T$$

Avec :

Π : pression osmotique en Pa.

$\sum C_i$: somme des concentrations de chaque ion en mol/l = concentration massique/masse molaire.

R : constante de gaz parfait R = 8,314 j/mol.K.

T : température en K.

On constate que plus la molécule est petite (donc masse molaire faible) plus la pression osmotique sera grande.

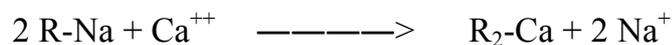
L'osmose inverse est née de la constatation de la réversibilité de ce phénomène.

Si une pression supérieure à la pression osmotique est appliquée au dessus de la solution concentrée on observe un échange d'eau pure dans le sens inverse du précédent.

- **Adoucissement :**

Procédé de traitement destiné à diminuer la dureté de l'eau par échange d'ions.

L'eau dure passe sur un lit de résine cationique, préalablement chargée de (Na⁺), qui échange les ions (Ca⁺⁺) et (Mg⁺⁺), responsables de la dureté de l'eau, contre des ions (Na⁺)



Lorsque la résine est saturée d'ions (Ca⁺⁺) et (Mg⁺⁺) (substitués aux ions Na⁺) la régénération de celle-ci se déclenche et se déroule automatiquement selon un processus d'échange ionique à rebours



- **Désinfection par Ultra-violet :**

Procédé de désinfection par rayonnement émis par des lampes à vapeur de mercure avec une longueur d'onde de 256 nanomètres (U.Vc).

I-5 Etude de l'adsorption :

L'adsorption se définit comme une fixation superficielle d'une substance liquide ou gazeuse (substance adsorbée) à la surface d'un support solide (support adsorbant).

Ce mode d'action provient de ce qu'à la surface des solides, il existe certaines forces non compensées, alors que dans la masse du solide ces forces s'équilibrent et assurent à ce dernier sa cohésion. Ces forces non compensées peuvent être de nature physique ou chimique.

Les forces physiques sont principalement des forces de Van der Waals provenant de l'attraction électrostatique des noyaux d'une molécule vis-à-vis des électrons d'une autre molécule, attraction qui est généralement mais incomplètement incompensées par la répulsion des noyaux entre eux ou des électrons entre eux.

I-5-1 Matériaux adsorbants :

Les matériaux adsorbants cités dans la littérature sont nombreux. Il convient de citer en particulier :

- **La tourbe :**

De nombreuses études mentionnées dans la littérature montrent que la tourbe présente une grande affinité vis-à-vis des colorants basiques. Me Kay et al [14] indique que le mécanisme d'adsorption est plutôt celui d'un phénomène d'échange d'ions entre le colorant et les groupement fonctionnels des acides humiques D.C.sharma et C.F.Forster [10] ont montré que la sphaigne de mousse de la tourbe à des doses comprises entre 4 et 40 g/l élimine jusqu'à 100% du Chrome (+VI) contenu dans l'eau à une concentration C_0 de 100 mg/l et à pH compris entre 1,5 et 3.

- **Les sciures de bois :**

Les sciures sont très utilisées pour l'élimination de la plus part des colorants industriels. M.MAZET et Coll [4] ont montré que l'adsorption des colorants provenant des rejets de petites industries textiles peut être réalisée à l'aide des sciures d'essences de bois. Le colorant cationique et basic Red (22 à 25 mg/l) est éliminé (96 à 100%) dans l'eau par des doses de sciures de 50 mg/l pour deux heures de contact.

Selon Poots et Al [15] la sciure de résineux adsorbe du colorant acide bleu 25 pour un temps d'équilibre de trois heures et avec une capacité d'environ 10 mg/l. par ailleurs, M.Ajmal et Coll [16] indiquent que les sciures de bois de Mango traitées par phosphate, adsorbent du Chrome(+VI) (à des concentrations 8 à 50 mg/l) provenant de l'industrie galvanoplastie (1 g/l), à 100% pour un temps de contact de 24 heures et à $\text{pH} \leq 2$.

- **Les argiles :**

Les argiles constituent une majeure portion des constituants du sol et déterminent son activité agrochimique, elles sont utilisées pour l'adsorption des produits toxiques (herbicides, bactéries, insecticides...). A.K.Singh [17] a montré que l'argile de porcelaine (40 g/l) adsorbe du Zinc(+II) dans l'eau à 25 % pour un temps d'équilibre de 120 nm et une concentration initial du métal de 10 mg/l à un $\text{pH} = 8$. Par ailleurs K.K.Panday et Al [18], ont montré que

le maximum d'adsorption du Chrome (+VI) est observé à pH = 2 et à température de 30°C lors d'une étude de l'adsorption de ce polluant sur un mélange de cendre et de Wollastonie.

- **Le charbon actif :**

Le charbon actif est connu depuis longtemps pour son utilisation dans l'adsorption de molécules gazeuses [19], [20] organiques et minérales. Il constitue l'un des procédés physico-chimiques d'élimination de la plus part des micropolluants organiques et minéraux contenus dans les eaux [21], [22], [23].

D'après F.FISSINGER [23] les multiples rôles du charbon actif granulé sont :

- **L'enlèvement des micropolluants organiques :**

La pollution des eaux par des traces de composés organique est celle qui inquiète le plus le traiteur d'eau, et ceci à cause des faits suivants :

- La nature exacte, la toxicité et l'origine même de ces composés sont mal connues.
- L'activité industrielle contribue dans une large mesure à l'apparition dans le milieu naturel d'une variété infinie de polluant.

- **Réduction des matières organiques dissoutes :**

Les matières organiques au sens large telles qu'on les mesure par la demande chimique en oxygène (D.C.O) par la mesure de carbone organique total (C.O.T) sont largement affectées par la filtration sur charbon actif.

Le traitement par le charbon actif granulé est à la fois un traitement physico-chimique et biologique. Généralement, les filtres à charbon actif peuvent être exploités en mode d'adsorption ou en mode biologique par biodégradation des micropolluants [24].

- **Exploitation en mode d'adsorption :**

Lorsqu'on traite des eaux de surfaces à fortes charges organiques, on doit régénérer le charbon actif après une certaine durée de service qui varie généralement de quelques semaines à six mois. Cette régénération est coûteuse de l'ordre de 70% du coût de remplacement par du charbon actif neuf.

- **Exploitation en mode biologique :**

Il est cependant possible de prolonger de plusieurs années l'utilisation d'un charbon actif en utilisant comme support bactérien. Soit à une période d'ensemencement qui peut durer de deux à trois mois. Les filtres au charbon actif, alors appelés filtres au charbon actif biologique (C.A.B) éliminent par voie biologique la fraction biodégradable de la D.C.O.

La période maximale d'utilisation du charbon en mode biologique n'est pas connue. Cette durée d'utilisation pourrait être limitée par les teneurs en Fer et d'Aluminium ou en Calcium qui sont adsorbés en excès, pourrait inhiber la croissance bactérienne [24].

- **Enlèvement des matières en suspension :**

Une partie importante des polluants que contient l'eau usée est portée par les matières en suspension. Ces derniers sont efficacement séparés par le filtre constitué par le lit du charbon actif.

Le rôle du charbon actif n'est pas limité et peut être utilisé en traitement tertiaire des eaux usées. Le lit du charbon actif y est très comparable à celui qui joue dans le traitement des eaux potables. La charge est cependant beaucoup plus importante et les phénomènes biologiques sont généralement plus accentués.

I-5-2 mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit en deux phases :

- Une phase d'adsorption rapide de courte durée pendant laquelle l'abattement de la charge en polluant est importante.
- Une phase d'adsorption lente d'une durée plus importante ou l'abattement du soluté est faible.

Ceci est souvent expliqué par le fait que la migration des molécules le long des macropores est aisée et donc permet une adsorption importante, alors que la diffusion dans les micro pores se fait difficilement.

A cela, il convient d'ajouter les phénomènes de biodégradation des divers substrats présents dans le charbon.

L'adsorption à la surface d'un charbon actif est fonction des propriétés physiques et chimiques. On peut distinguer :

I-5-2-1 Adsorption physique :

Non spécifique, met en jeu les forces de Van der Waals qui comprennent les forces de dispersion de LONDON et les forces électrostatiques classiques est réversible. L'énergie de liaison adsorbât-adsorbant, peut être mesurée par microcalorimétrie. Les interactions électrostatiques sont prédominantes avec les molécules polaires ou ioniques.

Les potentiels d'action sont produits par la polarisation des molécules à l'intérieur du champ électrique de la surface du solide, les potentiels dépendent de l'intensité du champ électrique de la surface et la polarisabilité des molécules impliquées.

L'interaction électrostatique classique qui se produit entre les molécules polaires ou non polaires et les solides covalents n'est généralement pas importante. Ceci est dû à l'absence du champ électrique permanent appréciable et au fait que ce champ ne peut être induit par les molécules polaires dans les solides.

La capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'un composé déterminé dépendra de la surface spécifique du matériau, la concentration du soluté (adsorbât), le temps de contact des phases solides et liquides et l'énergie de transition.

I-5-2-2 Adsorption chimique :

Celle-ci est spécifique et dépend des propriétés chimiques de surface du charbon, on a donc des réactions chimiques entre les molécules organiques ou minérales et les groupements fonctionnels de surface du charbon .l'énergie d'adsorption est par conséquent, importante et est de l'ordre de grandeur des chaleurs des réactions chimiques.

I-5-3 Principaux paramètres influençant le mécanisme d'adsorption

L'adsorption d'un composé dépend essentiellement :

- Des caractéristiques du matériaux adsorbant, telles que la surface spécifique, la granulométrie, les fonctions de surface, la porosité ...

- Des caractéristiques des molécules adsorbables : concentration dans la solution, solubilité, taille et configuration, fonctions chimiques présentes, compétition entre molécules différentes...
- Des paramètres externes : pH, température, force ionique de la solution, cinétique d'adsorption...

I-5-3-1 Propriétés physiques :

La capacité d'adsorption d'un charbon dépend de ces propriétés physiques [25]. Certains chercheurs ont pu, en travaillant avec des solutions synthétiques de molécules simples mettre en évidence que l'adsorption est rapide dans les macropores et lente dans les micropores [26] en plus la granulométrie est un paramètre important en fonction des conditions d'utilisation [27].

a) Solubilité et masse moléculaire :

La solubilité d'un polluant diminue avec la masse moléculaire, une étude faite sur le phénol, 4 nitrophénol et 2, 4, 6 nitrophénol a permis de montrer que le phénol de faible poids moléculaire, de solubilité plus faible présente une capacité d'adsorption plus faible [28].

b) Température et pH :

Une étude faite sur l'adsorption de l'acide salicylique sur charbon actif en grain a montré qu'une élévation de la température de 5°C (20 à 25°C) lors de la filtration sur colonne conduit à une augmentation brusque de la fuite (C_r/C_0) passant de 1 à 1,4.

Une augmentation de température diminue la capacité d'adsorption du charbon [29], [30].

Et une autre faite sur l'adsorption du Cr (+VI) sur charbon actif en grain a montré qu'une bonne adsorption aura lieu dans un pH = 2 [31].

c) Structure moléculaire du soluté :

En étudiant l'adsorption des tensioactifs sur charbon actif, S.SOUABI et Col [32] ont montré que l'encombrement stérique constitue un facteur relativement important dans l'adsorption de ce type de molécule.

La substitution du groupement ($C_2H_5-CH_2-$) par un groupement ($-CH_3$) dans les molécules benzyl dodécyl-méthyl amonium (BBDA) et le Méthyl dodécyl di-méthyl amonium au bout de la chaîne hydrophobe par ou se fait une bonne partie de la fixation sur le charbon a permis de préciser le mécanisme d'adsorption.

I.5.4 Relation utilisées dans l'étude de l'adsorption :

Plusieurs équations sont utilisées dans la littérature pour décrire les phénomènes d'adsorption d'un soluté organique ou minérale à la surface d'un matériau adsorbant.

Au cours d'une adsorption le processus se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre au quel correspond une concentration bien déterminée du soluté.

Des relations entre les concentrations du soluté et de l'adsorbant sont obtenues on portant la quantité de soluté adsorbée en fonction de la concentration résiduelle en solution. Certains auteurs ont plutôt cherché à établir des relations entre la quantité adsorbée et la concentration de la solution. Parmi les relations usuellement utilisées pour décrire les phénomènes d'adsorption, il convient de citer : la relation empirique de FRUNDLICH, la relation de LANGMUIR basé sur la fixation d'une couche monomoléculaire d'adsorbât, et celle d'ELOVICH compatible avec un modèle d'adsorption en multicouche. Ces équations conduisent souvent à une bonne représentation des résultats expérimentaux.

L'équation cinétique de BOHART-ADAMS est également employée et permet d'accéder à certains paramètres d'adsorption (K et Γ^∞).

a) Modèle de LANGMUIR :

Etabli pour l'adsorption gaz-solide [33], ce modèle peut être facilement transposé au cas de l'adsorption liquide solide. De nombreuses représentations de l'équation de l'isotherme de LANGMUIR ont été proposées pour décrire l'équilibre d'adsorption d'un soluté sur un adsorbant. On retiendra celle de STUM et MORGAN [34].

$$\Gamma = \Gamma^\infty \cdot C_r \cdot K / (1+K \cdot C_r)$$

Γ : capacité d'adsorption (en mg/g ou mole /g) c'est la quantité de soluté adsorbé (mg ou mole) par gramme du matériau adsorbant

Γ^∞ : capacité ultime (maximum) d'adsorption en mg/g mole /g.

C_r : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre en mg/l ou mole/l.

K : constante d'équilibre de l'adsorption pour le couple adsorbât - adsorbant en l/mole ou l/mg.

La linéarisation de l'équation précédente par passage aux coordonnées inverses donne l'équation suivante :

$$1/\Gamma = 1/\Gamma^\infty + 1/K \cdot \Gamma^\infty \cdot C_r \quad (1)$$

En portant $1/\Gamma$ en fonction de $1/C_r$, on obtient une droite de pente $1/K \cdot \Gamma^\infty$ et l'ordonnée à l'origine $1/\Gamma^\infty$. Cette droite permet d'obtenir K et Γ^∞ .

b) Relation empirique de FRUNDLICH :

L'équation de FRENDLICH est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est :

$$\Gamma = C_{ad}/m = K' \cdot C_r^{1/n}$$

m : masse du matériau adsorbant (g).

C_r : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre en mg/l ou mole/l.

K' et n : constante de FRENDLICH caractéristique de l'efficacité d'un matériau donné vis-à-vis du soluté considéré.

Cette équation peut être linéarisée sous la forme :

$$\ln(C_{ad}/m) = \ln K' + (1/n) \ln C_r \quad (2)$$

L'exploitation de cette équation permet de déterminer :

-La capacité maximale d'adsorption Γ^∞ ou $(C_{ad}/m)_o$; obtenue par

$C_r = C_o$ (concentration initiale du soluté) lorsque l'on fait varier m à C_o constante.

-La pente de la droite $1/n$, n étant en relation avec l'affinité du couple adsorbât/adsorbant.

c) Relation d'ELOVICH et LARINOV :

ELOVICH et LARINOV se basent sur l'évolution des sites d'adsorption en fonction du recouvrement de la surface du matériau adsorbant.

Cette évolution peut se faire en couches multiples. Alors que LANGMUIR se base sur la fixation d'une monocouche à la surface de l'adsorbant. La relation se présente comme suite :

$$\ln \Gamma = \ln K.C.\Gamma^\infty - (\Gamma - \Gamma^\infty)$$

Pour $C = C_r$, on obtient

$$\ln (\Gamma^\infty / C_r) = \ln K.\Gamma^\infty - \Gamma / \Gamma^\infty \quad (3)$$

Si l'on porte $\ln (\Gamma^\infty / C_r)$ en fonction de Γ , on obtient une droite de pente $-1/\Gamma^\infty$ et l'ordonnée à l'origine $\ln K.\Gamma^\infty$.

d) Equation de Mc Kay et Col :

Mc Kay et Col [39] ont déterminé le coefficient de transfert et le coefficient de diffusion par l'équation suivante :

$$C_r / C_o = 1 / (1 + mK) + [mK / (1 + mK)] \exp [-(1 + mK) / mK] K_r . S . t \quad (4)$$

C_r : concentration résiduelle de soluté à l'instant t (mg/l).

C_o : concentration initiale de soluté (mg/l).

m : masse du matériau adsorbant utilisé (g).

K : constante de LANGMUIR ($l.g^{-1}$).

K_r : coefficient de diffusion d'adsorption ($g.m^{-2}.S^{-1}$).

S : surface spécifique du matériau adsorbant ($m^2.g^{-1}$).

En portant $\ln [C_r / C_o - 1 / (1 + mK)]$ en fonction du temps, on peut calculer le coefficient de transfert externe de masse K_r à partir de la pente à l'origine.

Chapitre II

Caractérisation Du Matériau Adsorbant

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.

Parmi ceux-ci les charbons actifs « carbonés » à pouvoir adsorbant élevé ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, les récupération de solvants volatiles, la fixation de colorants et le traitement de gaz [35].

Le charbon actif est préparé par carbonisation et activation de substances organiques généralement d'origine végétale.

Pour la préparation du charbon actif, on utilise principalement des matériaux de départ tels que l'antracite, la houille, le coke, la tourbe et le bois, et c'est le cas de notre charbon car nous avons utilisé le charbon du bois du Pin d'Alep qui a été carbonisé par une simple méthode traditionnelle, la première étape est le séchage du bois à 100°C ou moins jusqu'à l'état anhydre. La température du bois sec est ensuite élevée jusqu'à environ 280°C. L'énergie nécessaire pour ces deux étapes provient de la combustion d'une partie de bois empilé dans la charbonnière ou le four, c'est une réaction endothermique, lorsque le bois sec est porté à 280°C environ il compense à se décomposer spontanément pour donner du charbon du bois plus de la vapeur d'eau, du méthanol, de l'acide acétique et d'autres composés chimiques plus complexes principalement sous forme de goudrons et de gaz non condensables formés surtout d'hydrogène, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone. De l'air est admis dans le four ou la charbonnière pour permettre la combustion d'une partie du bois et l'azote contenu dans cet air se retrouvera également dans ces gaz, tandis que l'oxygène sert à la combustion. La décomposition spontanée ou carbonisation du bois au-dessus de 280°C libère de l'énergie et cette réaction est dite exothermique. Ce processus se poursuit jusqu'à

ce qu'il ne reste plus que le résidu carbonisé qui est le charbon de bois. S'il n'y a pas de nouvel apport de chaleur extérieure le processus s'arrête et la température atteint un maximum d'environ 400°C.

L'activation du charbon peut être réalisé par deux méthodes :

-Chimique qui consiste à chauffer le matériau de départ imprégné par un ou plusieurs agents déshydratants tels que le chlorure de zinc, les carbonates, les sulfates et les phosphates alcalins et les acides sulfuriques et phosphoriques.

-Thermique qui consiste à chauffer le matériau de départ à une température comprise entre 350 et 1000°C en présence de gaz tels que CO₂, N₂, HCl, Cl₂. Une partie est brûlée, ce qui augmente généralement l'activité du charbon.

L'utilisation du charbon actif pour la filtration des eaux en vue d'éliminer les métaux lourds et les polluants organiques a été entreprise par de nombreux chercheurs [3], [32], [36], [37], [38], [39], qui ont souligné l'influence de divers facteurs tels que : la température, le développement bactérien et le pH sur les phénomènes d'adsorption de composés organiques [40], l'agitation, la concentration en polluant, la masse et la granulométrie du matériau adsorbant [41].

La capacité d'adsorption du charbon dépend de ses propriétés physiques et chimiques, telles que la porosité, la surface spécifique, les fonctions de surface, les ions métalliques adsorbé... Ces propriétés permettent de prévoir le comportement que l'ont peut attendre d'un tel matériau.

Dans ce chapitre une étude préliminaire d'un charbon de bois de Pin d'Alep des régions de Tiaret a été réalisé, c'est un matériau commercialisé sous forme de morceaux préparés par la méthode traditionnelle (meule forestière). Sa température de carbonisation est de 500°C. Ce charbon a été broyé et tamisé pour obtenir une granulométrie ($\Phi \leq 0,25$ mm), séché à l'étuve (120°C) pendant deux heures puis conservé dans un flacon fermé, il est utilisé à l'état brut (CHRB) ou après subi un lavage à l'acide chlorhydrique (HCl 1N) (CHRA), à la soude NaOH (0,1 N) (CHRS), ou subi un traitement thermique (600°C) pendant deux heures.

II.2 Traitement du matériau adsorbant :

Le charbon de bois est une matière première importante pour la fabrication de charbon activé (ce produit sort du cadre du présent manuelle). Tel qu'il est normalement produit, le charbon de bois n'est pas une matière adsorbante très active vis-à-vis des liquides ou des vapeurs, parce que sa structure fine est obstruée par des résidus goudronneux.

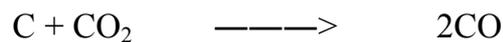
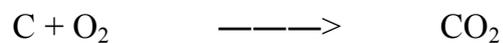
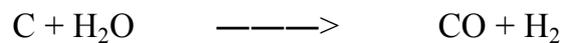
Pour la convertir en charbon « actif » il faut ouvrir cette structure en éliminant les goudrons.

II.2.1 Procédé d'activation par vapeur :

La méthode la plus employée à l'heure actuelle consiste à chauffer le charbon brut pulvérisé au rouge sombre dans un four, à une atmosphère de vapeur d'eau surchauffée.

Celle-ci empêche le charbon de brûler en excluant l'oxygène. En même temps les goudrons volatils se distillent et sont entraînés par la vapeur laissant une structure poreuse ouverte. Le charbon traité est transféré dans des récipients étanches, ou on le laisse refroidir.

Les fours à charbon activé fonctionnent généralement en continu, c'est-à-dire que le charbon pulvérisé tombe en cascade ininterrompue à travers le four dans l'atmosphère de vapeur [42].



II.2.2 Procédé d'activation chimique :

Dans ce procédé, des substances de déshydratation telles que $ZnCl_2$ ou H_3PO_4 , sont utilisées pour retirer l'eau des hydrates de carbone composant le matériau initial. La carbonisation se déroule entre $400^\circ C$ et $500^\circ C$ et l'activation est menée entre $500^\circ C$ et $700^\circ C$ en présence de milieu inerte (N_2 , Ar, ...).

II.2.3 Impuretés du charbon :

Durant le procédé d'activation par vapeur, les métaux contenus dans le matériau brut se retrouvent dans le produit final. Afin de réduire ce contenu inorganique, le charbon est lavé à l'acide.

Les métaux lourds tels que Cu, Pb, Zn et As demandent une attention particulière. Le procédé de l'activation chimique comprend encore une étape de lavage même avec ces lavages la pureté de ces charbons demeure souvent moindre que celle obtenue par la méthode d'activation à la vapeur.

a) lavage du charbon :

Trois masses du charbon sont mises en contact: la première avec l'eau distillée, la deuxième avec l'acide chlorhydrique 1N et la troisième avec une solution d'hydroxyde de sodium 1N. L'ensemble est agité pendant 24 heures, la suspension est filtrée séchée à $105^\circ C$ dans une étuve pendant 24 heures puis elle est conservée dans des flacons fermés.

b) Traitement thermique du charbon :

Une masse du charbon de granulométrie $\Phi \leq 0,25mm$ est mise dans un creuset de porcelaine, puis portée dans un four à moufle type (NABER 2804) à température $600^\circ C$ pendant deux heures. L'échantillon est ensuite refroidi et conservé dans un flacon fermé.

Un tel traitement permet d'éliminer quelques matières moyennement volatiles. Il peut ainsi modifier la structure de la surface du matériau et par conséquent influencer le phénomène d'adsorption, comme nous le verrons par la suite.

c) Structure :

Deux types de structure pour le charbon actif (Parkash 1974) ont été proposés en utilisant l'analyse aux rayons X.

Le premier constitué en couches parallèles d'atomes de carbone ordonnés de manière hexagonale suivant une structure à deux dimensions proches du graphite.

Le second est décrit comme une matrice d'anneaux croisés d'hexagones de carbone dans l'espace appelée "plans basaux".

Il est ainsi amené à considérer le charbon actif comme un polymère organique complexe que comme une forme amorphe de carbone élémentaire.

Le charbon présente de nombreux groupes fonctionnels en surface dont la nature exacte ne semble pas entièrement élucidée dont certains possèdent un caractère acide (phénols, n- lactone, f-lactone), et d'autre un caractère basique (groupe étherat) (Parkash 1974, Cookson et al 1971) [27].

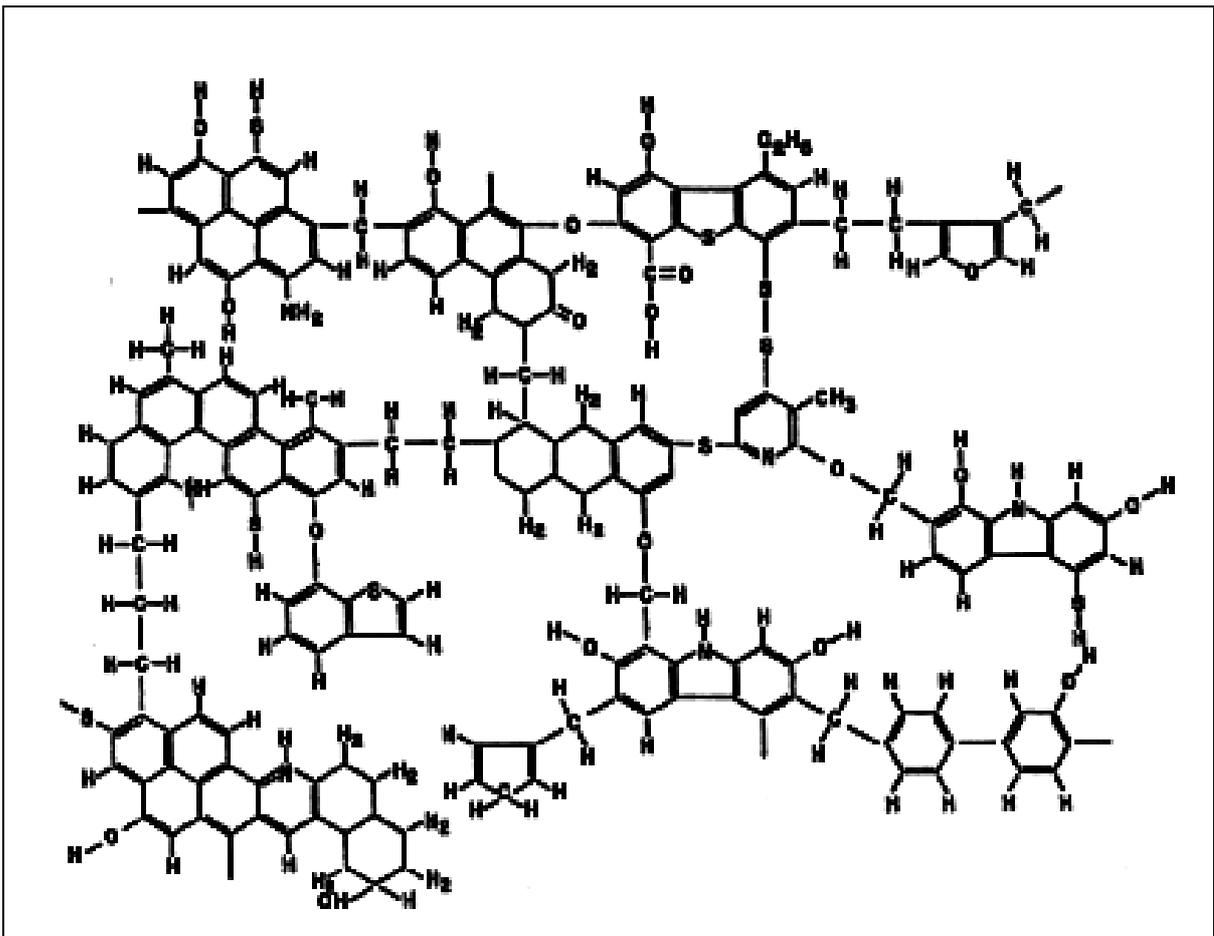


Fig.01: Structure typique proposée du charbon[43].

II. 3 Caractérisation du charbon du bois :

II.3.1 Comportement du charbon dans l'eau :

Mode opératoire :

A 100 ml d'eau distillée est ajoutée une masse de 0,1 g de charbon. L'ensemble est soumis à une agitation constante 600 tr/mn. Le pH et la conductivité électrique de la solution sont mesurés à différents intervalles de temps à l'aide d'un pH-mètre de type INOLAB multi level L.

II.3.2 Dosage des fonctions de surfaces du charbon :

Mode opératoire :

Plusieurs méthodes sont utilisées pour le dosage des fonctions acide d'un charbon [44], [45]. Nous avons adoptés le dosage préconisé par BOEHM [46].

0.5 g du charbon de bois est lavé séché puis mis en contact pendant 72 heures avec 50 ml d'une solution (0,1 N) de chacune des bases suivantes : NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH et $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. 25 ml du mélange sont ensuite filtrés puis dosés par une solution (HCl 0,1N) on utilisant Hélianthine comme indicateur pour NaHCO_3 et NaCO_3 , Phénophtalène pour NaOH et $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$.

Les quatre groupements (acides carboxyliques, esters cycliques, phénol et carbonyles) des fonctions de surface peuvent être estimés quantitativement à partir des volumes des bases consommées.

II-4 Résultats et discussions :

II-4-1 Influence sur le pH et la conductivité électrique :

L'introduction du charbon du bois dans l'eau (en réacteur discontinu) peut entraîner un certain nombre de problèmes provenant notamment du relargage dans l'eau de substances qui peuvent modifier les caractéristiques de l'eau (composition ionique, turbidité, conductivité électrique, pH...). Plusieurs auteurs ont précisé que les substances relarguées sont principalement des ions minéraux [47], [48] qu'il faut tenir compte de l'effet de ces ions métalliques lors de l'adsorption de polluants organiques et minéraux en réacteur discontinu.

Les résultats illustrés dans la figure (01) montrent qu'une masse de charbon dans l'eau agitée avec une vitesse constante augmente le pH de la

solution au cours du temps. Ce ci peut être dû à un relargage d'éléments de nature basique par ce matériau.

L'augmentation du pH s'accompagne d'une évaluation de la conductivité électrique de la solution figure (03). Ce phénomène est attribué à un relargage d'ions métallique par le matériau.

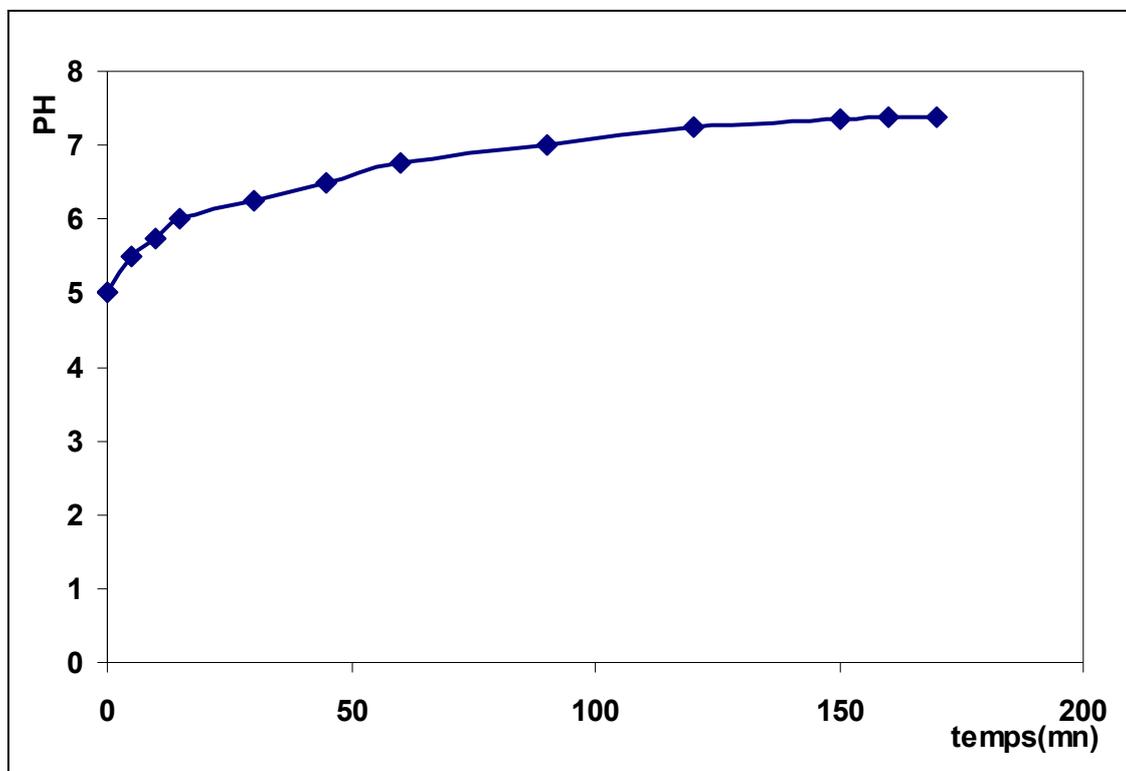


Fig.02: Evolution du pH d'une eau distillée en contact avec du charbon de bois en fonction du temps. (CHRB $\Phi \leq 0.25\text{mm}$, $m = 1\text{g/l}$).

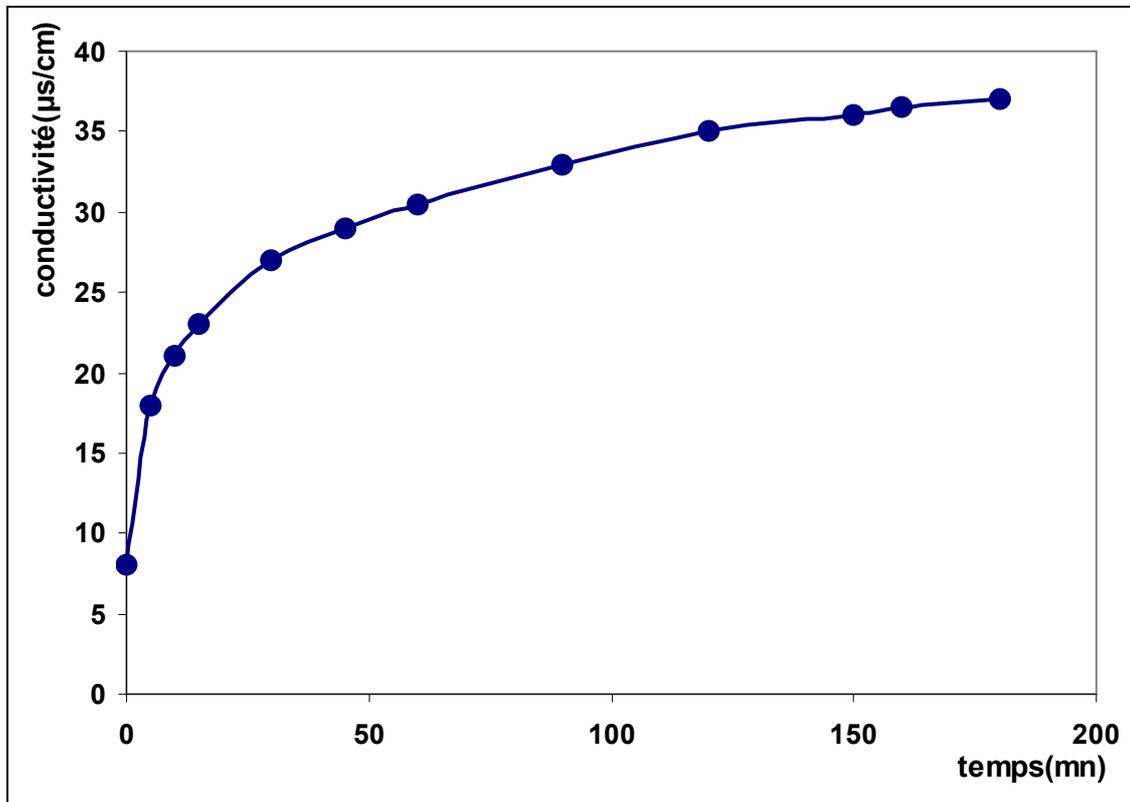


Fig.03: Evolution de la conductivité électrique d'une eau distillée en contact avec du charbon de bois, en fonction du temps. (CHRB $\Phi \leq 0.25\text{mm}$, $m = 1\text{g/l}$).

En se basant sur une observation du phénomène d'échange ionique lors de la mise du charbon en milieux aqueux, GARTEN et WEISS [49] ont signalé que l'échange entre des cations non spécifiquement adsorbés à la surface du charbon et les protons en solution peuvent être responsables de la variation du pH produite lors de l'hydratation de la surface du charbon étudié.

Cette aptitude du charbon à relarguer des éléments de nature basique et des éléments métalliques dans l'eau croît avec le temps de contact.

Et pour le pH final (à l'équilibre) ne varie pas d'une façon très remarquable pour notre échantillon, la valeur de pH à l'équilibre de notre charbon est : 7,20.

Par ailleurs, la courbe de la figure (04), montre que le pH final d'une eau distillée en contact avec le charbon brut croît en fonction de la quantité de matériau mise en contact et qu'au delà d'une masse de 4 g/l le pH final devient constant quelque soit la masse du charbon utilisée.

Par contre la conductivité électrique de la suspension du charbon dans l'eau augmente linéairement en fonction de la masse de ce matériau (figure 05).

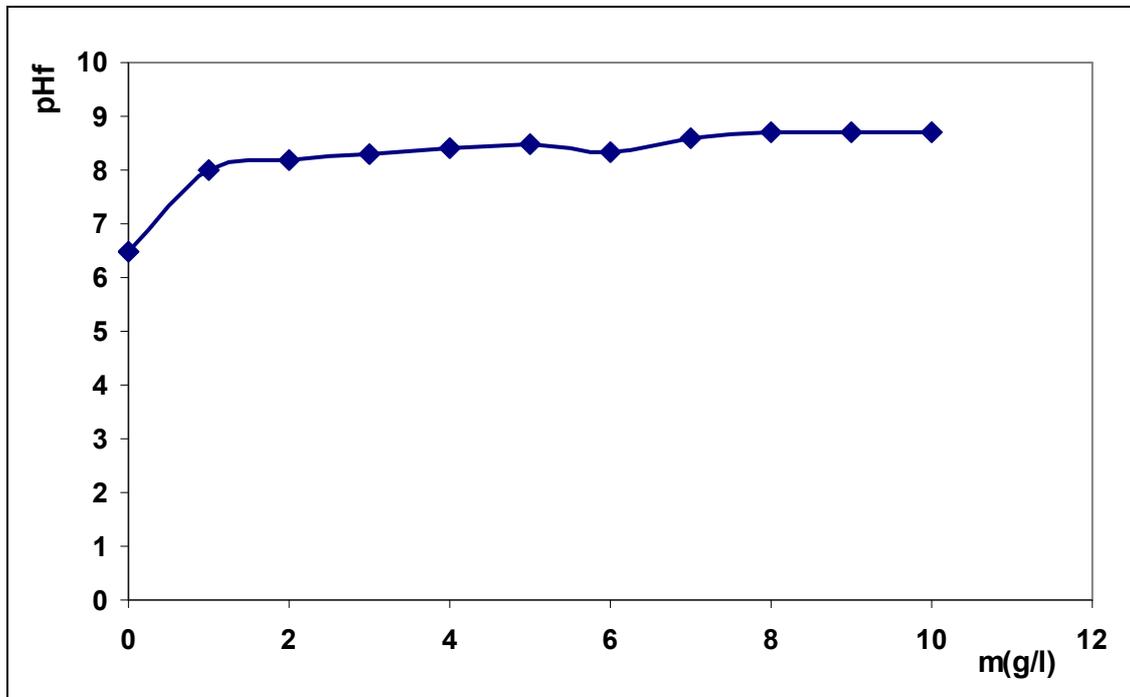


Fig.04: Influence de la masse du charbon sur la variation du pH_f d'une eau distillée en contact avec ce charbon. (CHRB $\Phi \leq 0.25mm$, t. agit = 100 mn).

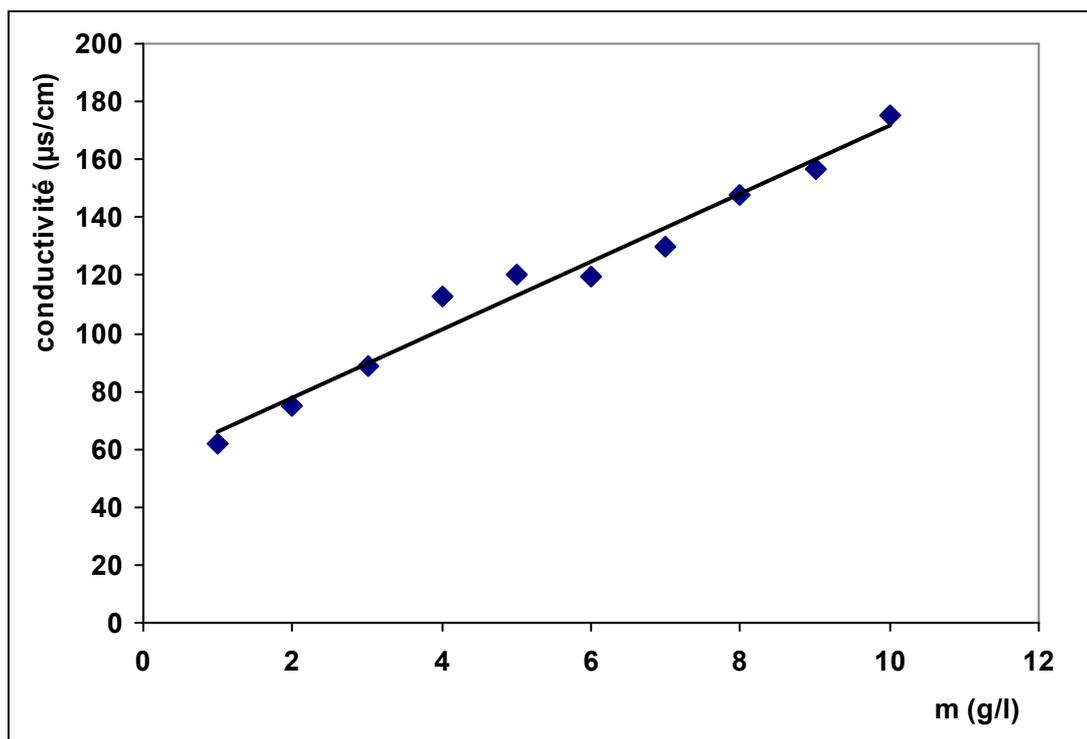


Fig.05: Influence de la masse du charbon sur la variation de la conductivité d'une eau distillée en contact avec ce charbon. (CHRB $\Phi \leq 0.25mm$, t. agit = 240 mn).

Et d'après GAID la valeur du pH du charbon semble dépendre du mode d'activation du charbon [50], [51].

Le charbon Picaflo activé chimiquement a un pH acide, ce pH peut être dû à des molécules d'acide (H_3PO_4) utilisées pour l'activation, tandis que d'autres charbons activés chimiquement ont un pH faiblement basique. L'état des substances contenues dans l'eau pourra alors être modifiée (par exemple précipitation des molécules organiques ou formation des hydroxydes métalliques).

II-4-2 Influence du lavage du charbon sur le relargage :

Les échantillons de charbon ayant subi différents lavages ont été testés afin d'évaluer l'influence de ce lavage sur le pH et la conductivité électrique du charbon en contact avec l'eau distillée.

Les courbes représentées sur la figure (06) montrent que la variation du pH du charbon dans l'eau distillée en fonction du temps, dépend du mode de lavage de ce matériau. Le pH de la suspension du charbon lavé à la soude 1N (CHRS) et à l'eau distillée (CHRE) en contact avec l'eau, augmente en fonction du temps et devient constant au bout de 210 mn avec une légère diminution par rapport à l'échantillon du charbon brut.

Cette modification du pH n'est pas importante pour l'échantillon du charbon lavé avec l'acide chlorhydrique 1N. Le pH évolue très faiblement (5,3 à 6,02), puis devient constant au bout d'une heure environ. Cela est dû probablement à la neutralisation des sites basiques que possède le charbon (CHRB) lors de son lavage acide.

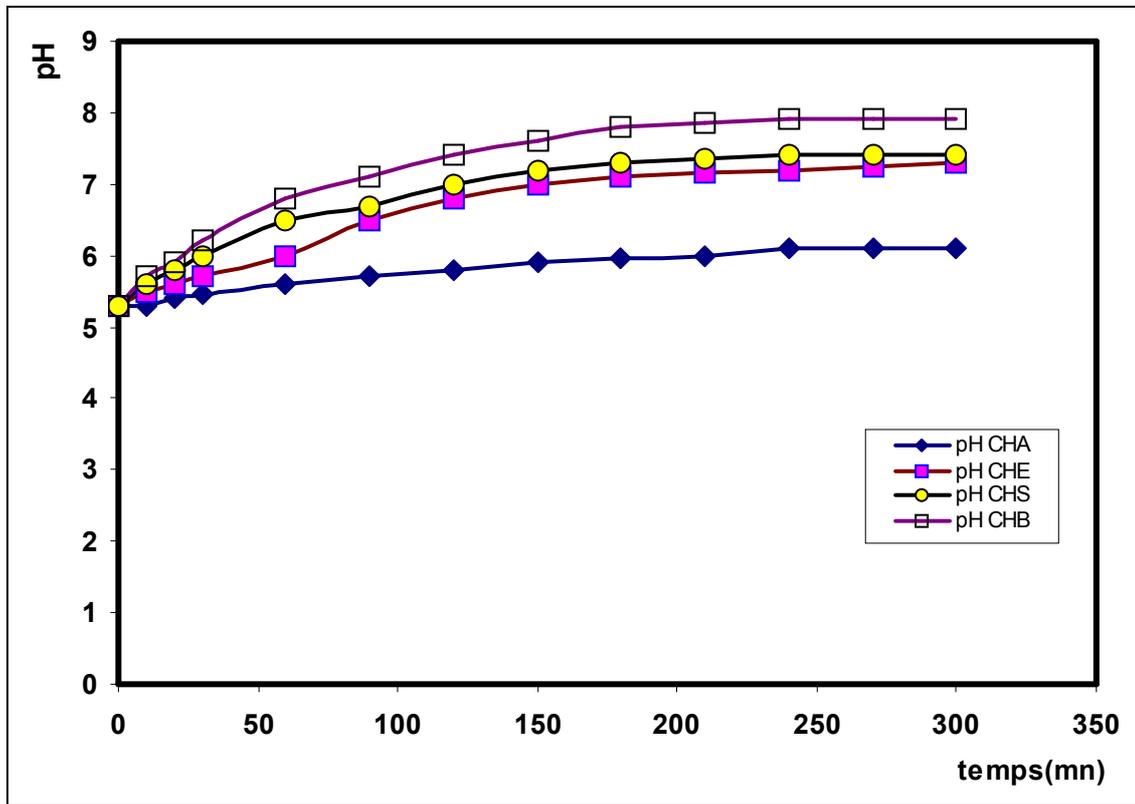


Fig.06: Effet du lavage du charbon sur le pH d'une eau distillée en contact avec du charbon ($\Phi \leq 0.25\text{mm}$, $m = 1\text{g/l}$).

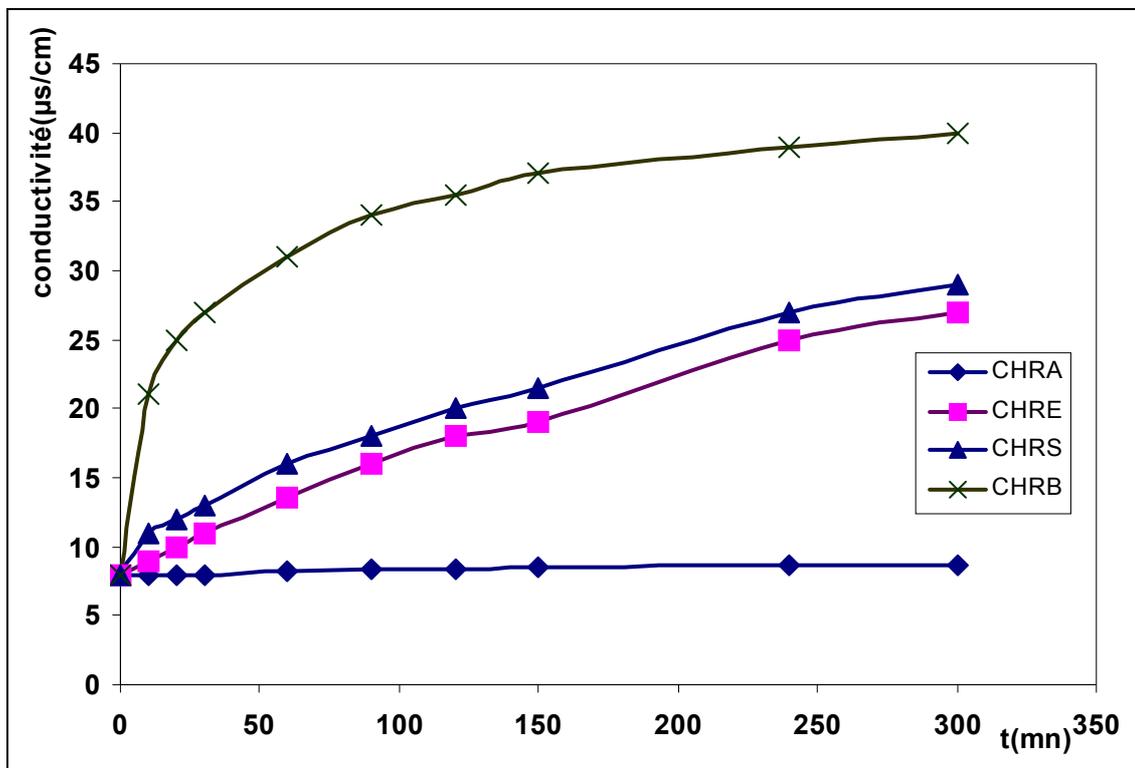


fig.07: Effet du lavage du charbon sur la conductivité électrique d'une eau distillée en contact avec du charbon ($\Phi \leq 0.25\text{mm}$, $m = 1\text{g/l}$).

De même les charbons lavés à NaOH 1N (CHRS) et à l'eau distillée (CHRE) augmentent la conductivité électrique du milieu. Cette augmentation est moins importante par rapport à celle entraînée par l'échantillon de charbon brut dans les mêmes conditions opératoires. En effet, le lavage du charbon avec NaOH ou avec l'eau distillée entraîne une élimination d'une portion importante des entités métalliques du charbon. Lorsque le charbon subi un lavage HCl 1N (CHRA) cette élimination est presque totale puisque le contact de cet échantillon avec l'eau distillée n'entraîne aucune modification de la conductivité de la solution.

Le relargage des ions métalliques par le charbon de bois dépend essentiellement du mode de lavage de ce matériau.

PURI [52] a étudié l'effet du lavage d'une série de charbon activé avec un mélange d'acide chlorhydrique et fluorhydrique avec chauffage il s'est avéré que ce traitement enlève une grande partie de la teneur minérale conduisant à un accroissement appréciable de la surface spécifique voisine de 10 à 16 % de la valeur initiale entraînée par un débouchage efficace des microspores. Le lavage acide du charbon entraîne un relargage d'ions beaucoup plus important ceci est lié probablement à la dissolution d'inclusion oxydes ou des sels métalliques.

Certains auteurs [53] montrent qu'en suspension dans l'eau distillée le charbon actif en poudre de la série F (F400, F300, F200, F100) augmentent le pH et la conductivité, tandis que le charbon actif F400 laver à HCl 1N montre une conductivité constante dans les premières minutes de contact. D'après ces auteurs cette dernière correspond à un relargage d'ions minéraux, tandis que l'augmentation de pH est attribuée à un relargage d'éléments basiques.

Deguin [54] a montré qu'il existe une relation entre la teneur en sels minéraux dissous d'une eau et sa conductivité électrique sans que l'on parle de lois mathématique exacte puisque la conductivité est influencée par le pH_0 de la solution la valence des ces ions et le degré d'ionisation. Plus la conductivité est faible, plus la teneur en sels dissous est faible.

Une valeur approchée de la minéralisation d'une eau peut être obtenue par formule empirique.

$$M = K.C$$

M (en $\mu\text{S/cm}$).

K : coefficient de proportionnalité $0,85 \leq K \leq 1,365$, selon la valeur de C (C : teneur en sels dissous).

II-4-3 Influence du traitement thermique du charbon sur le relargage :

Les courbes des figures (08) et (09) montrent la variation du pH et de la conductivité électrique du charbon traité thermiquement en contact avec l'eau distillée. Une augmentation importante du pH et de la conductivité électrique a été observée au cours de la mise du charbon traité à 600°C dans l'eau par rapport à l'échantillon du charbon brut.

Le traitement thermique du charbon à une température supérieure ou égale à 300°C diminue les substances volatiles, en modifiant ainsi sa structure (porosité, fonctions de surface...) à la suite d'une décomposition chimique et / ou physique. Ceux ci, entraîne une désorption facile et importante des ions métalliques par ces échantillons lors de leur contact avec l'eau distillée.

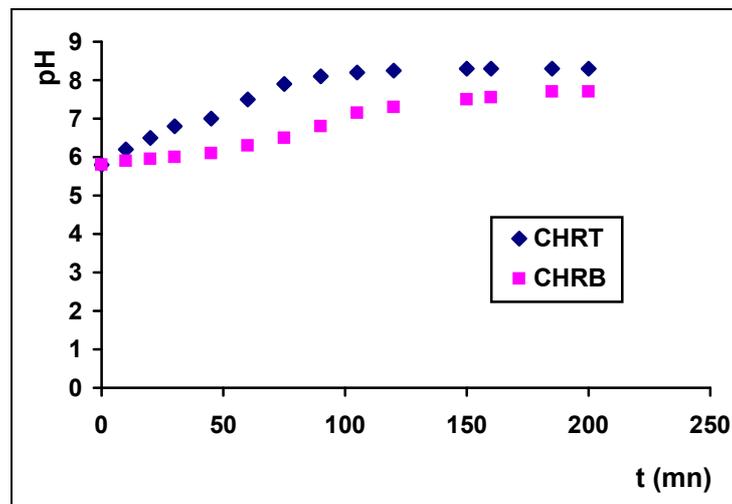


Fig.08: Variation du pH d'une eau distillée en contact avec du charbon traité thermiquement en fonction du temps (CHRT $\Phi \leq 0,25$ mm, $m = 1$ g/l).

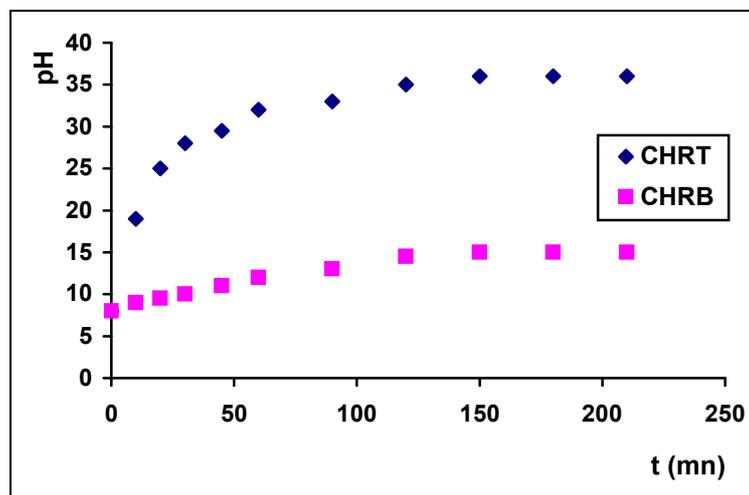


Fig.09: Variation de la conductivité électrique d'une eau distillée en contact avec du charbon traité thermiquement en fonction du temps (CHRT $\Phi \leq 0.25\text{mm}$, $m = 1\text{g/l}$).

II-4-4 Détermination des fonctions de surface du charbon du bois :

On distingue deux types d'adsorption : une adsorption physique, qui met en jeu les forces de Van der Waals qui comprennent les forces de dispersion de LONDON et les forces électrostatiques classiques. Les interactions de Van Der Waals sont prépondérantes avec les molécules peu ou pas polaires. Une adsorption chimique qui est spécifique et qui dépend des propriétés chimiques ou des fonctions de la surface du matériau adsorbant.

L'oxygène adsorbé à froid sur la surface d'un charbon qui pourrait présenter des oxydes de surface, est désorbé par chauffage sous forme de CO_2 [55]. OGAYA et KRYT [56], [57] ont montré que la nature des oxydes de la surface (acide ou basique) est fonction de la température de refroidissement sous atmosphère d'oxygène après activation.

PURI [52] classe les fonctions de surface en deux groupes : les fonctions libérant du CO , et les fonctions libérant le CO_2 .

BOEHM [46], [58] a classé les fonctions de surface en quatre groupes :

-Groupe I : formé des fonctions acides relativement fortes (acides carboxyliques COOH). Ce groupe a été identifié par possibilité de former des esters hydrolysables ou un chlorure d'acide. Ces fonctions sont mesurées par neutralisation avec NaHCO_3 .

-Groupe II : ce groupe est constitué par des lactones (esters cycliques) donnés par différence de neutralisation entre Na_2CO_3 et NaHCO_3 .

-Groupe III : comprend les fonctions du type phénol ($R-C_6H_3COH$) qui donnent des éthers non hydrolysables ou des dérivés du trinitrofluorobenzène, déterminées par différence de neutralisation entre NaOH et Na_2CO_3 .

-Groupe IV : comprend les carbonyles ($C=O$) mesurés par différence de neutralisation entre C_2H_5ONa et NaOH.

Un modèle de ces fonctions chimique pourrait être illustré sur la figure suivante :

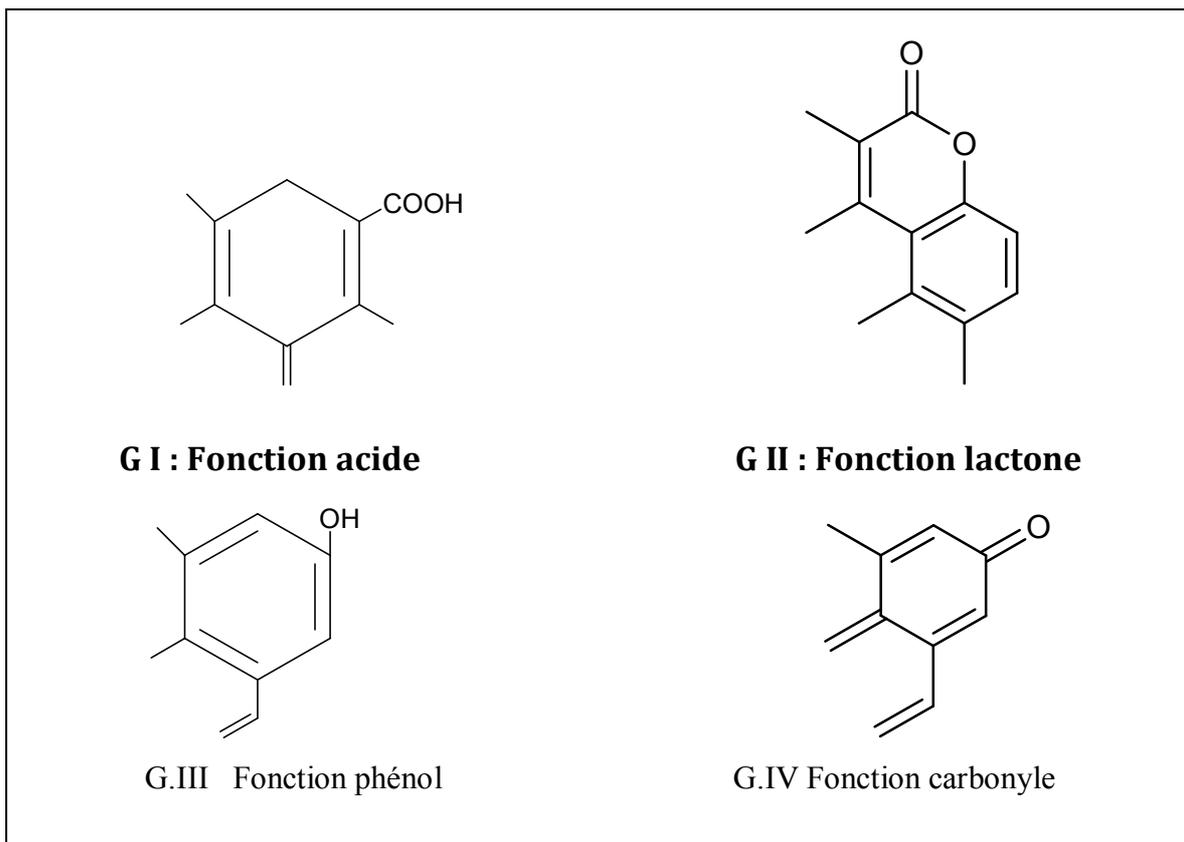


Fig.10: Fonctions de surface du charbon

II-4-4-1 Dosage des fonctions de surface du charbon du bois :

Plusieurs méthodes de dosage des fonctions acide de surface d'un charbon ont été proposées dans la littérature comme la thermométrie, la transformation en composés plus facilement dosable [59]. Elles peuvent être dosées globalement par une méthode directe acidimétrique [45], [60] mais les réactions sont très lentes [45].

Les groupements des fonctions de surface jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption des polluants organiques et minéraux [45],

[61] en confèrent un caractère hydrophile au charbon et donc la possibilité d'obtenir des interactions spécifiques dipôle-dipôle ou ion-dipôle.

Afin d'avoir une idée sur le mécanisme du phénomène d'adsorption des métaux lourds (Cr^{+6} , Cd^{+2}) étudiés sur le charbon de bois utilisé qui est l'objet de la présente étude, nous avons déterminés les quatre groupements des fonctions de surface de ce matériau en procédant au mode opératoire II-3-2 les résultats obtenus sont illustrés sur les figures suivantes :

Détermination des groupes des fonctions de surface du charbon

CHR ($\Phi =$

0,25mm)

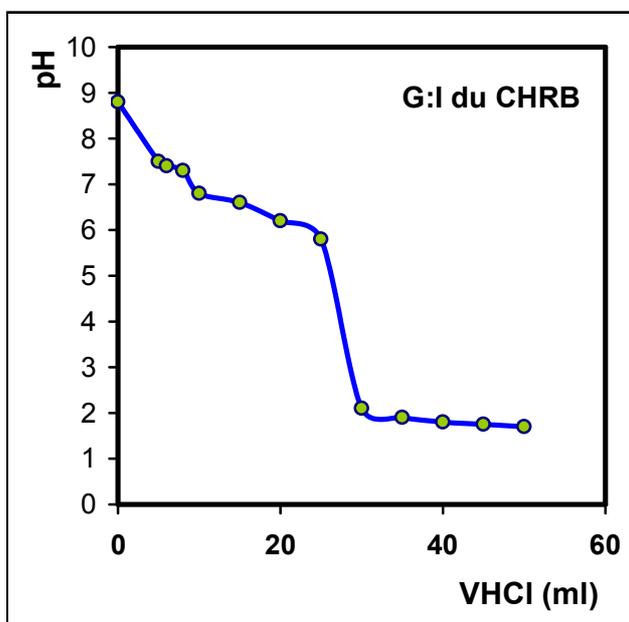


Fig.11.a : Dosage de NaHCO_3 en contact avec CHR, par HCl 0.1N

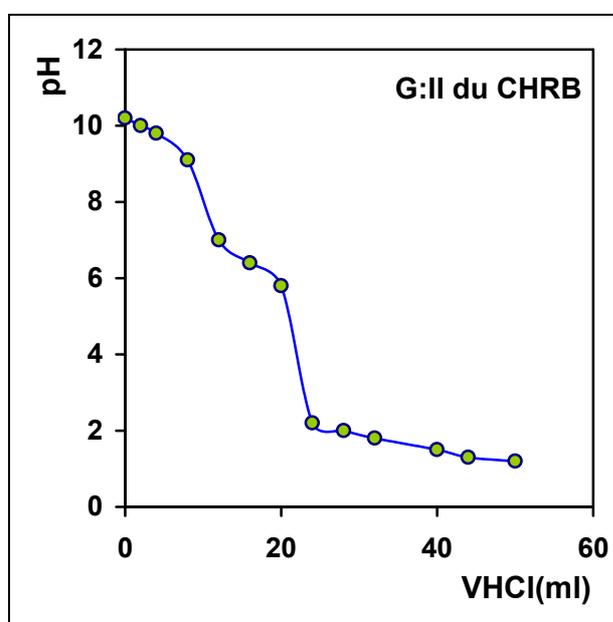


Fig.11.b : Dosage de Na_2CO_3 en contact avec CHR, par HCl 0.1N

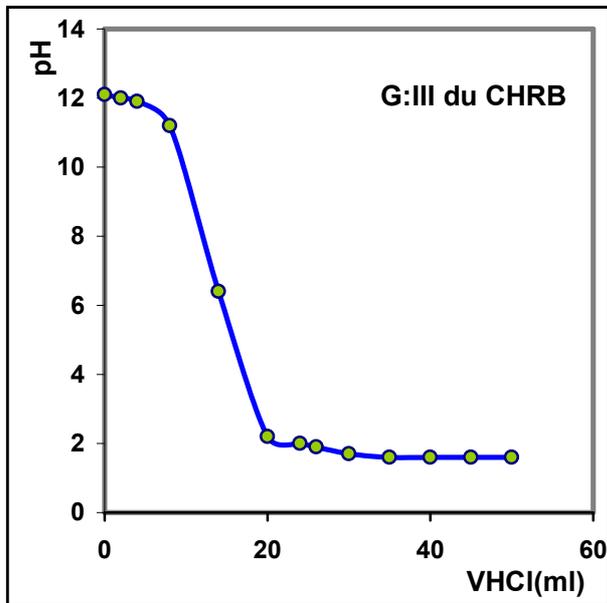


Fig.11.c : Dosage de NaOH en contact avec CHRB, Par HCl 0.1N

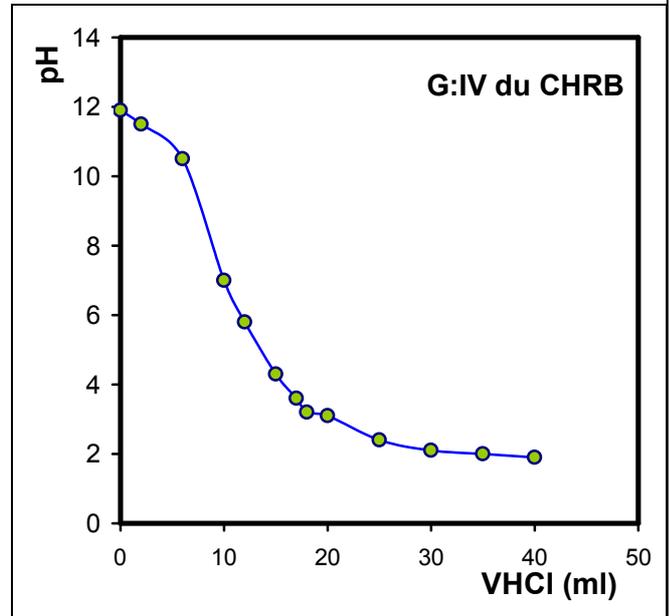


Fig.11d : Dosage de C₂H₃ONa en contact avec CHRB, par HCl 0.1N

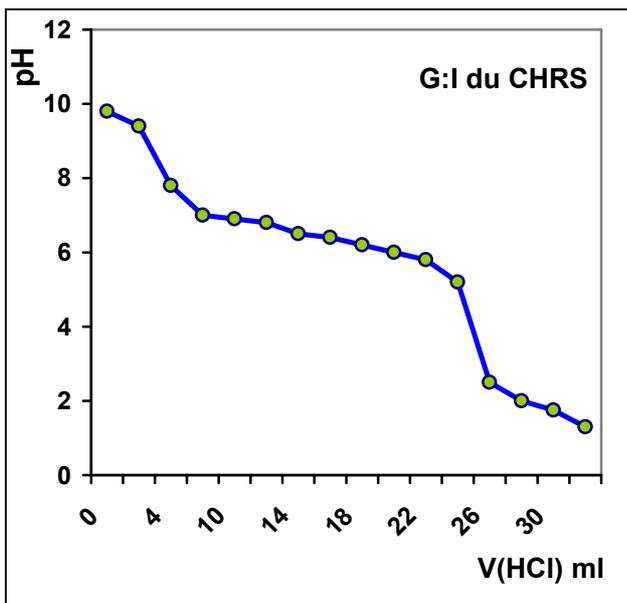


Fig.12.a : Dosage de NaHCO₃ en contact avec CHRS, par HCl 0.1N

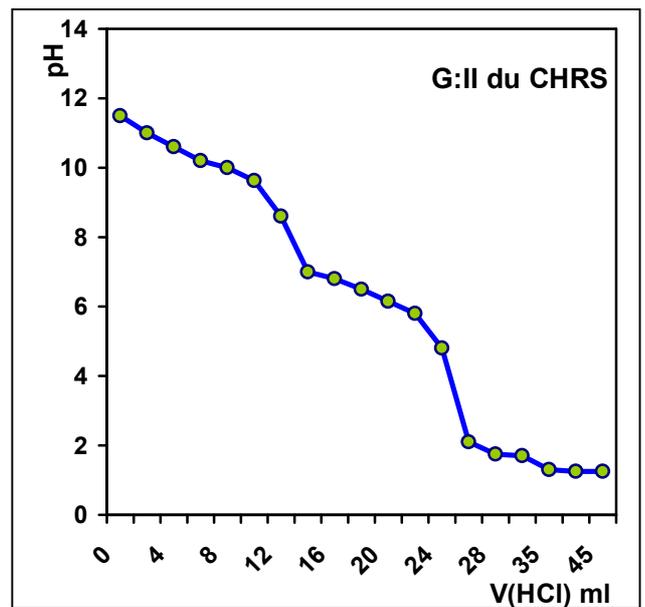


Fig.12.b : Dosage de Na₂CO₃ en contact CHRS, par HCl 0.1N

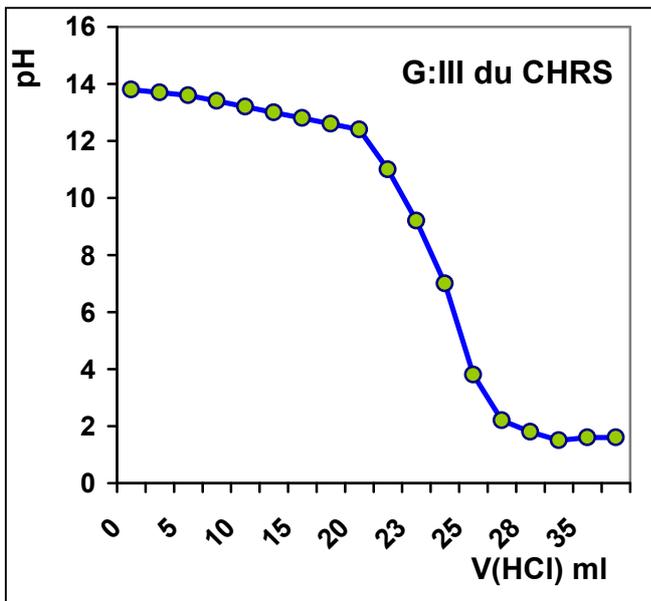


Fig.12.c : Dosage de NaOH en contact avec CHRS, par HCl 0.1N

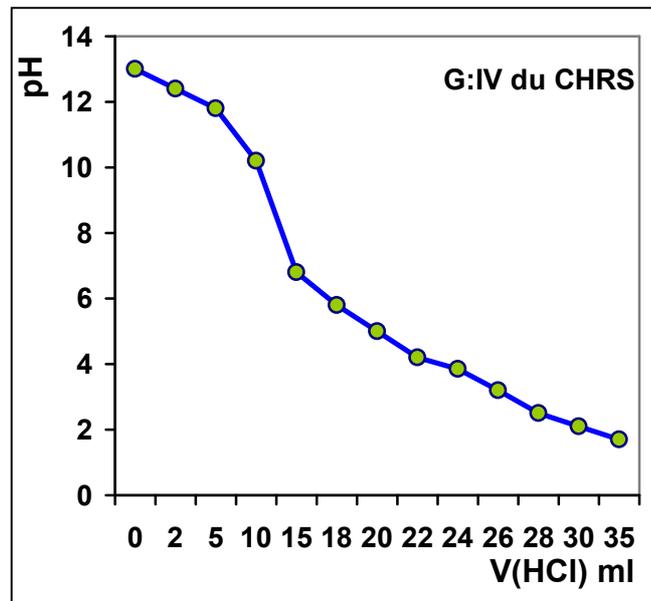


Fig.12.d : Dosage de C₂H₅ONa en contact avec CHRB, par HCl0.1N

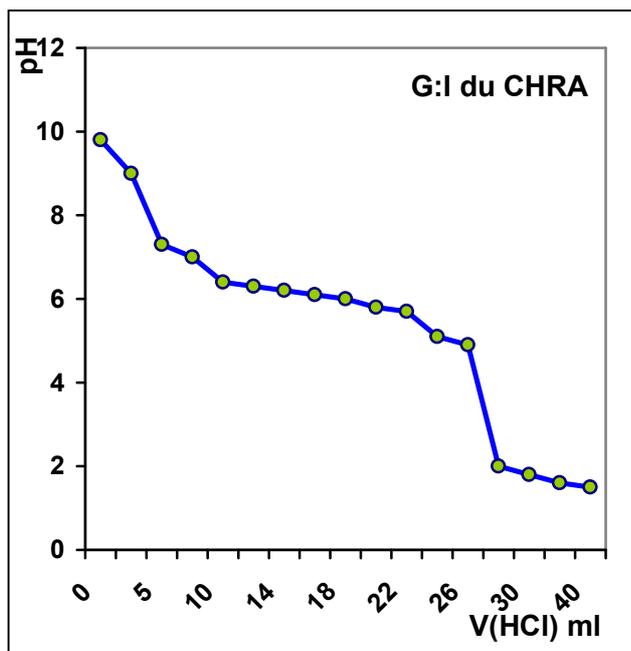


Fig.13.a : Dosage de NaHCO₃ en contact avec CHRA, par HCl 0.1N

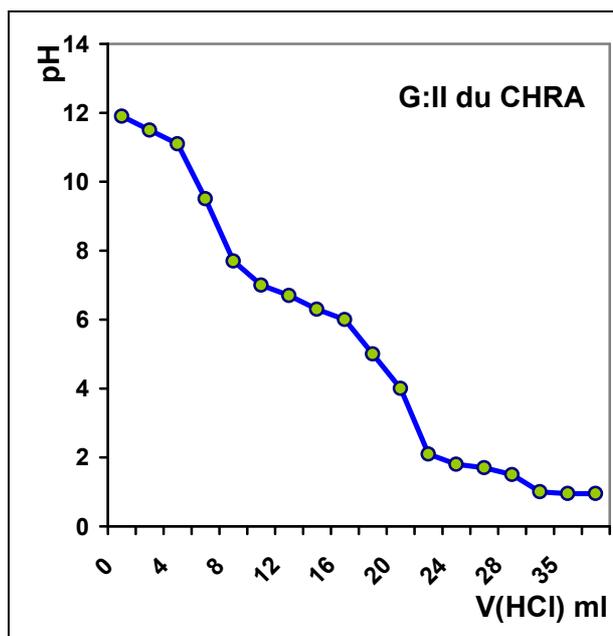


Fig.13.b : Dosage de Na₂CO₃ en contact avec CHRA, par HCl 0.1N

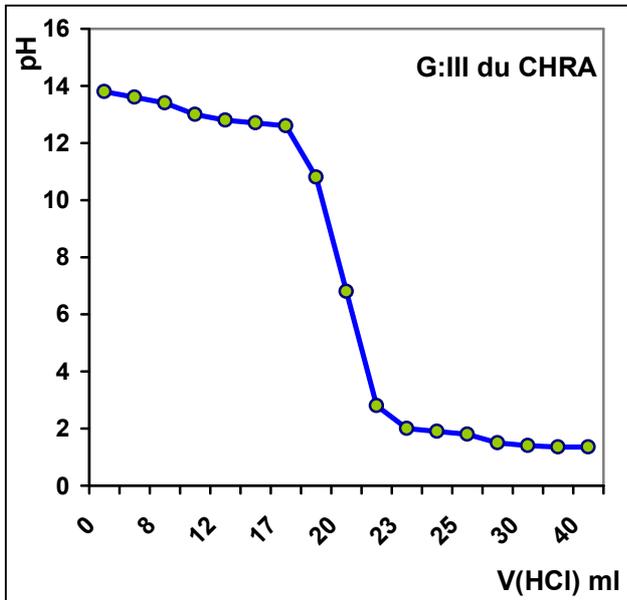


Fig.13.c : Dosage de NaOH en contact avec CHRA, par HCl 0.1N

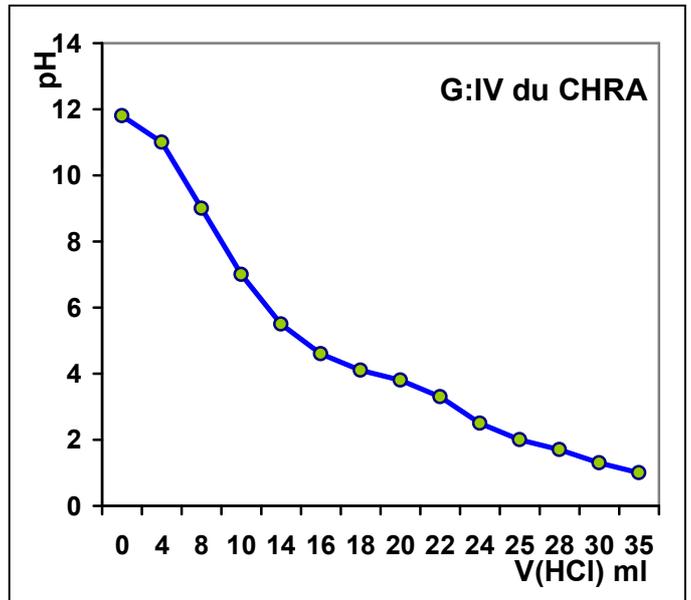


Fig.13.d : Dosage de C_2H_5ONa en contact avec CHRA, par HCl 0.1N

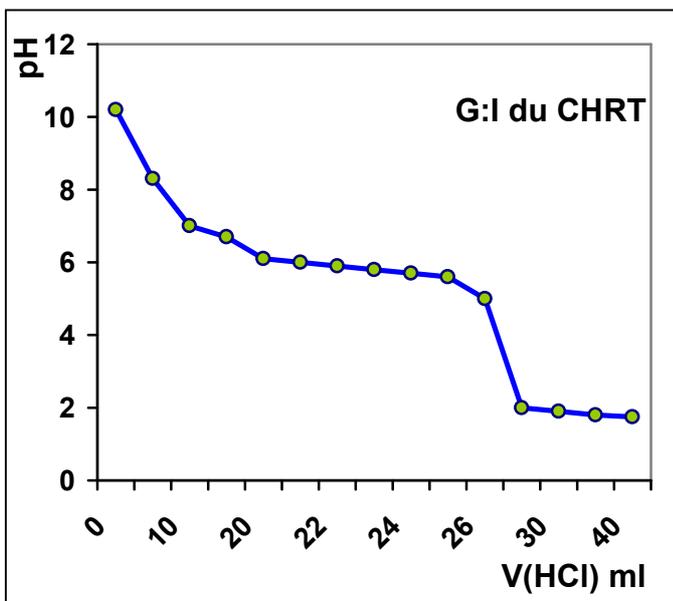


Fig.14.a : Dosage de $NaHCO_3$ en contact avec CHRT, Par HCl 0.1N

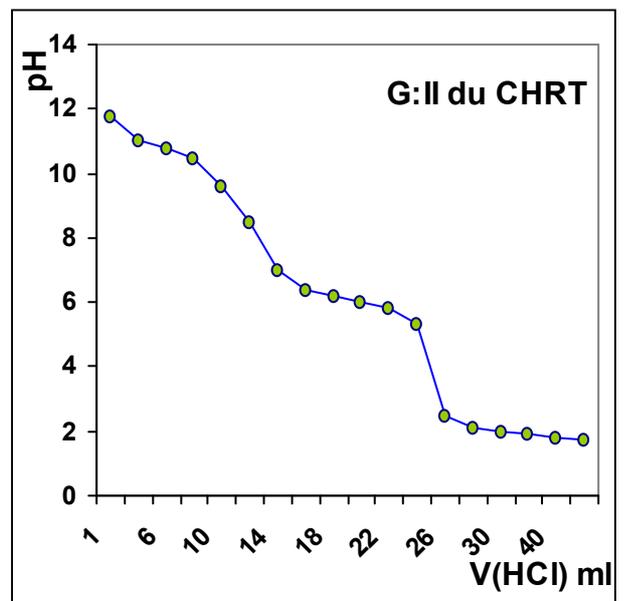


Fig.14.b : Dosage de Na_2CO_3 en contact avec CHRT, par HCl 0.1N

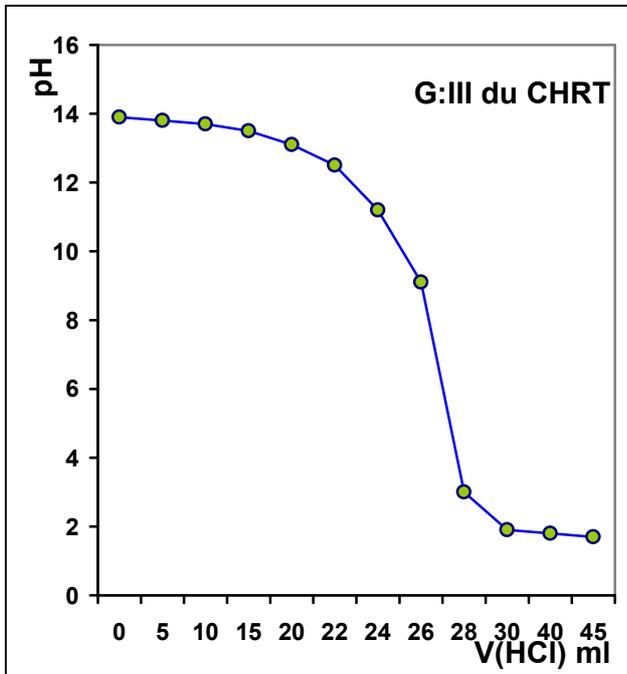


Fig.14.c : Dosage de NaOH en contact avec CHRT, Par HCl 0.1N

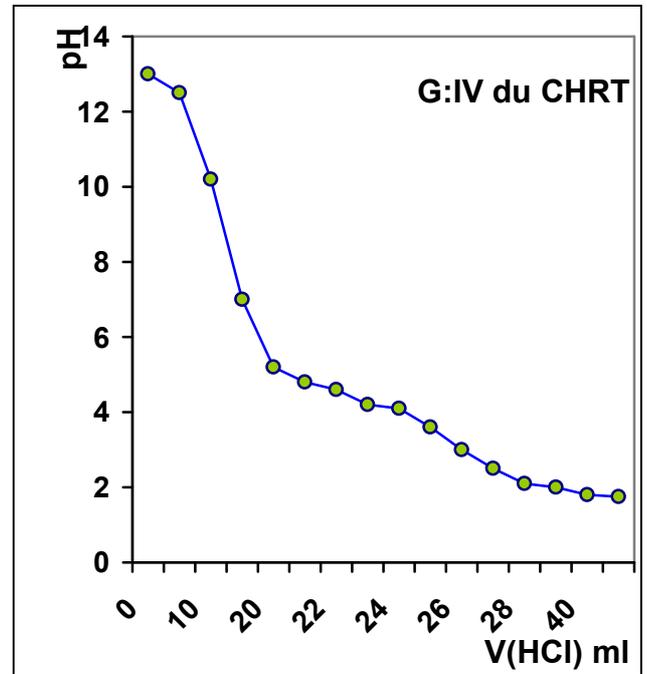


Fig.14.d : Dosage de C₂H₅ONa en contact avec CHRT, par HCl 0.1N

Les résultats de fonctions de surface sont récapitulés dans le tableau suivant :

Nature du charbon	G:I méq/g	G:II méq/g	G :III méq/g	G :IV méq/g	Σ méq/g
CHRB	0.19	0.61	1.32	0	2.12
CHRS	0	0.08	0.52	0	0.6
CHRA	0.4	0.24	1.44	0	2.08
CHRT	0	0.28	0	0.2	0.48

Tableau n°05: Fonctions de surface du charbon lavé à l'eau distillée, ou ayant subi différents traitements [HCl(1N), NaOH (1N) ou 600°C].

L'examen des résultats expérimentaux obtenus montre que les groupements superficiels, I, II et III du charbon lavé à l'eau distillée ou traité à l'acide chlorhydrique (1N) sont dominants, et que le groupement IV est nul dans les deux cas. Les groupements I et III du charbon traité à HCl sont importants par rapport à ceux du charbon brut. Cela est dû probablement à l'échange

entre les ions métalliques de la surface du charbon sous forme sels ou oxydes et les protons de la solution acide qui a lieu au cours de lavage acide. En revanche, le groupement ester cyclique de charbon a diminué de 0.16 méq/g (pour CHRB) à 0.24 méq/g.

On constate que les valeurs des groupements II et III diminuent lorsque le charbon subit un lavage à la soude 1N et le groupement des acides carboxyliques a disparu totalement. Ceci laisse supposer que les fonctions acides du charbon ont été neutralisées au cours de lavage du matériau avec la soude.

Lorsque le charbon subit un traitement thermique (600°C pendant deux heures), les groupements superficiels de surface I et III disparaissent totalement et le groupe II diminue, tandis que le groupement superficiel IV qui est nul dans tous les cas précédemment étudiés apparaît. Cela peut être expliqué par la décomposition des fonctions acides de surface du charbon à haute température.

S.SOUABI [62] a déterminé les groupements superficiels des CAP F300 et F400 il a trouvé que les fonctions de surface sont les mêmes pour le charbon lavé ou non à l'acide chlorhydrique et le dosage de l'excès des quatre bases est long et présente des caractéristiques qui donnent lieu à des courbes de titrations différentes des courbes classiques et suggère l'existence d'une couche de gaz carbonique se trouvant dans un état particulier et réagissant comme des groupements carbonyles.

II-4-5 Détermination de la surface spécifique du charbon de bois :

Les atomes de carbone constituant le squelette du charbon actif, sont sous forme de groupement saturés ou insaturés, les études structurales (RX) montrent que le charbon présente une structure en feuillet proche de celle du graphite. Les plans hexagonaux parallèles sont liés par des forces de Van der Waals [63], [64]. L'activation du charbon lui confère une intense porosité.

Trois grandes classes de pores peuvent être distingués selon leur diamètre moyen [46].

- Les macropores : dont l'ouverture dépasse 100 nm et qui peuvent être considérés comme des crevasses ou des incidents de surface.
- Les mésopores : ou pore de transition, dont l'ouverture entre 10 et 100 nm.
- Les micropores : ont les diamètres compris entre 2 et 10 nm.

Selon F.FISSINGER [23] l'adsorption est autant plus forte que la taille des pores correspond mieux à celle des molécules. Il s'ensuit que les molécules seront mieux retenues. Le même auteur signale que les macropores sont favorables au développement de micro-organismes capable de biodégrader la matière organique.

La surface spécifique du charbon brut $\Phi \leq 0,25\text{mm}$ déterminée par adsorption de l'azote (B.E.T) est de l'ordre de $410 \text{ m}^2/\text{g}$ [*].

[*] : Laboratoire chimie appliquée Saint-Avoide-France

II.5 Conclusion :

L'étude menée sur le comportement du charbon de bois de Pin d'Alep, dans l'eau distillée a montrée que le pH et la conductivité électrique de l'eau distillée contenant la suspension de ce matériau croissent avec le temps et la masse du matériau. Ce phénomène est dû au relargage des substances de nature basique et métallique.

La modification du pH et la conductivité électrique qu'entraîne le contact du charbon avec l'eau, peuvent influencer les interactions physico-chimiques entre les solutés et le matériau adsorbant ce qui modifie les paramètres d'équilibres d'adsorption. Par ailleurs, la connaissance des fonctions de surface de ce matériau peut apporter des informations intéressantes sur le mécanisme du processus d'adsorption.

Chapitre III

Adsorption du chrome par charbon du bois

III-1 Introduction

Le chrome à l'état naturel se trouve principalement sous forme de chromite (Cr_2O_3), de croise (PbCrO_4) ou lié à des oxydes de fer ($\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$)[65]. C'est un composé toxique, en particulier sous sa forme hexavalente il constitue un polluant majeur de divers effluents industriels.

Les applications industrielles des dérivés du chrome sont nombreuses et diversifiées : la métallurgie, préparation des alliages, galvanoplastie, tannerie, agents anti-corrosion ...

Il résulte de ses diverses utilisations une charge polluante importante nuisible pour l'être humain et pour l'environnement. La surexposition aux poussières de chrome conduit à des irritations à l'altération de la peau et éventuellement à une respiration étendue et probablement au cancer du tissu épithélium des poumons. Les Communauté Européenne (C.E.E 1980) et l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S 1984) ont fixé la teneur maximale admissible du chrome total dans l'eau destinée à l'alimentation humaine à 0,05 mg/l. Au delà de cette concentration le chrome devient toxique et son ingestion peut causer des douleurs épigastriques, des vomissements et des diarrhées sévères [66]. Parallèlement à ces effets toxiques sur l'homme le chrome hexavalent inhibe l'alimentation de certains poissons de mer (*Citharichtys stigmatus*) à 2,2 mg/l [67]. Son enlèvement des eaux réservées à l'alimentation publique et sa réduction dans les effluents industrielles sont donc devenus indispensables.

L'élimination du chrome des eaux usées industrielles a été étudiée par de nombreux chercheurs [16], [68], [69]. L'une des techniques utilisées pour l'élimination du Cr^{+6} est sa réduction à l'état trivalent (Cr^{+3}), puis sa précipitation sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en milieu alcalin. MONTIEL [70] a montré que le chrome(+VI) s'élimine à 95% par filtration sur charbon actif. MANUEL PERES et coll [3] ayant étudié l'élimination du même polluant sur des charbons différemment activés ont montré qu'une adsorption importante de Chrome (+VI) est obtenue pour des charbons activés thermiquement. PANDAY et coll [18] ont montré que Cr^{6+} en solution dans l'eau ($C_0 = 1,872$

mg/l) est éliminé à 100% pour une charge de 1g/l du mélange (1:1) de cendre et de Wollastonite. Par ailleurs, M.AJMAL et coll [16] ont montré que ce polluant est éliminé à 100%, par des sciures de bois traitées avec du phosphate, pour des concentrations en chrome (VI) comprises entre 8 et 50 mg/l.

Dans ce chapitre des essais d'adsorption du Cr^{+6} sont réalisés en mode statique sur un charbon de bois de Pin d'Alep et l'influence du traitement thermique et chimique du matériau a été étudiée. La capacité maximale d'adsorption a été évaluée en représentant les différentes équations citées dans la littérature. Une attention particulière a été réservée à l'étude de la matière afin de dégager des conclusions sur l'étape contrôlant le processus d'adsorption.

III-2 Matériels et méthodes :

III-2-1 Matériau adsorbant et produits :

Le matériau utilisé est un charbon de bois issu du bois de Pin d'Alep des régions de Tiaret. Après broyage et tamisage en vue d'obtenir une granulométrie de 0,25mm, ce charbon est utilisé sous plusieurs formes lavé à l'eau distillée (CHRE), à l'acide HCL 1N (CHRA) ou à la soude NaOH 1N (CHRS), ou traité à température 600°C pendant 2 heures (CHRT).

Le chrome (+VI) est utilisé sous sa forme de CrO_4^{-2} en solution dans l'eau distillée avec une concentration connue en Cr^{+6} .

Le pH approprié est obtenu en additionnant à des solutions contenant le polluant à étudier des solutions HCl 0,1 N ou NaOH 0,1 N.

III-2-2 Adsorption en statique :

Mode opératoire

500 ml d'une solution du chrome (+VI) à concentration C_0 (en mg/l) sont mis en contact avec une masse donnée de charbon (1g). L'ensemble est agité continuellement à une vitesse de 600 tr/mn. Après des temps de contact bien déterminés des prélèvements de 10 ml sont effectués et filtrés sur papier filtre. Le filtrat contenant le chrome résiduel est dosé par spectrophotomètre à filtre.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-3 Essais d'adsorption en mode statique :

L'étude de l'adsorption du Cr^{+6} en réacteur discontinu a été réalisée en utilisant un charbon de bois lavé ou traité à température. Au cours de cette étude l'influence de divers paramètres physico-chimiques sur le processus d'adsorption a été examinée.

III-3-1 Effet du temps de contact et de la masse du charbon sur l'adsorption

La figure (15) représente la variation de la quantité de chrome (+VI) adsorbée en fonction du temps ainsi que l'influence de la masse du charbon sur la cinétique de cette adsorption. Ces résultats montrent que la quantité de chrome (+VI) adsorbée par 1g de charbon à pH=2 croît progressivement avec le temps, puis devient constante au bout de 540 mn. Ce temps peut donc être considéré comme le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Une élimination de 52,8 % (2,64mg/g) de Cr^{+6} en une heure a été constatée. Ceci montre que le phénomène d'adsorption est rapide et important durant la première heure de contact avec le charbon et par la suite devient lent pour atteindre l'équilibre.

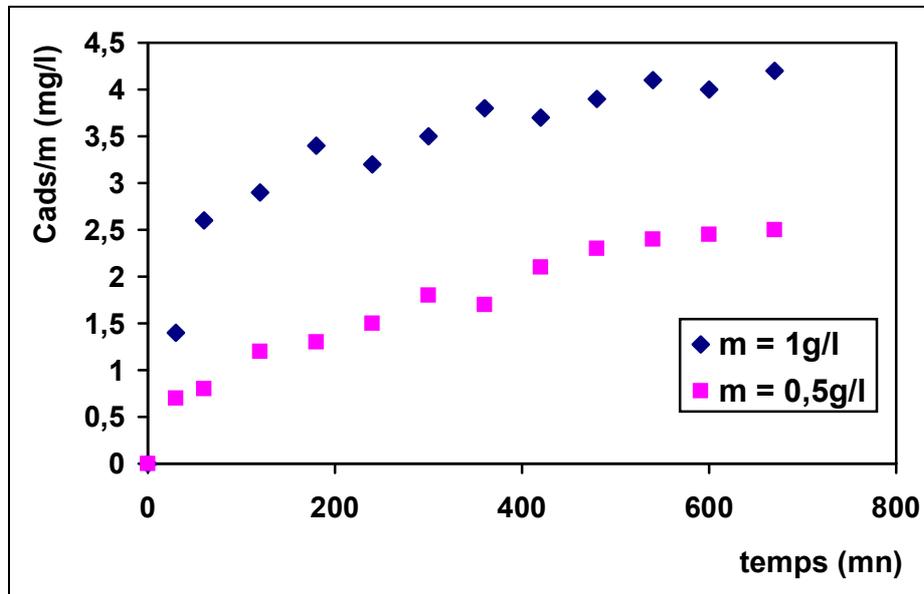


Fig.15 : Cinétique d'adsorption du Cr^{6+} sur charbon du bois CHRB ($\Phi \leq 0,25mm$), $C_o = 5 \text{ mg/l}$, $pH = 2$.

V (ml)	500	
t (mn)	540	
C_o (mg/l)	5	
m (g)	0.5	1
Cads (mg/l)	2.61	4.76
% d'élimination	52.2	95.2

Tableau n°06: Valeurs des paramètres exprimant l'influence de la masse de charbon sur l'adsorption du Cr^{6+}

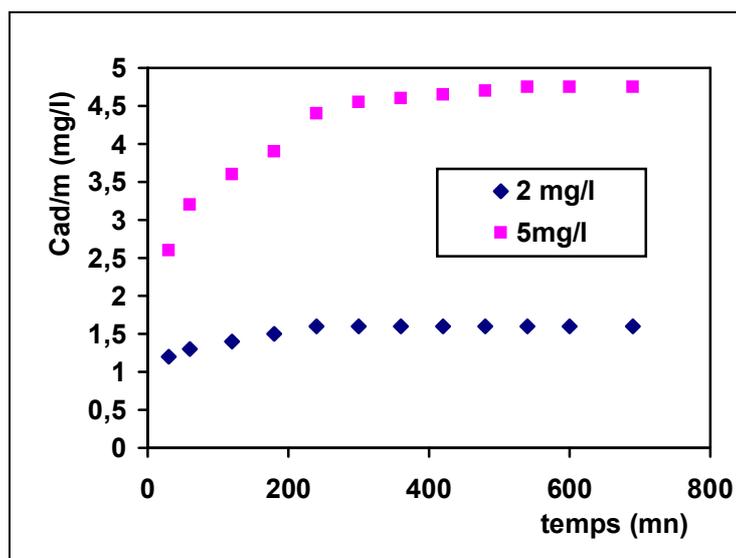
L'évolution de la quantité de chrome (+VI) adsorbée à l'équilibre devient moins importante lorsque la quantité de charbon utilisée est plus faible. En effet pour une dose de 0,5 g/l de charbon seulement 2,61 mg/l de Cr^{+6} sont éliminés à l'équilibre ce qui correspond à un taux d'élimination de 52,2 %. Le même comportement a été observé par D.C.SHARMA et coll [10] lors d'une étude sur l'élimination du même polluant sur la sphaigne. Ceci montre que la quantité de chrome (+VI) éliminée est d'autant plus importante que la masse du matériau adsorbant utilisée est importante.

Cependant, la capacité d'adsorption du chrome diminue avec un décroissement de la dose du charbon.

Il faut noter enfin que le temps d'équilibre n'est pas affecté par la masse du charbon utilisée.

III-3-2 Influence de la concentration initiale du Cr^{+6} sur l'adsorption

L'influence de la concentration initiale du chrome (+VI) sur l'adsorption de ce polluant sur charbon du bois a été étudiée en travaillant avec deux concentrations différentes: $C_0 = 02 \text{ mg/l}$ et $C_0 = 5 \text{ mg/l}$ en Cr^{+6} . Par ailleurs, la variation de la quantité de Cr^{+6} adsorbée en fonction de sa concentration initiale (de 1 à 35 mg/l) a été suivie en utilisant une masse constante de charbon ($m = 1\text{g}$) et en maintenant l'agitation constante pendant 540mn.



*Fig.16: Influence de la concentration initiale du Cr^{6+} sur la cinétique d'adsorption
CHRB ($\Phi \leq 0,25\text{mm}$, $m = 1\text{g/l}$), $\text{pH} = 2$.*

La figure (16) indique que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est beaucoup plus influencé par la concentration initiale du polluant utilisé. Ce temps est moins important pour la concentration la plus faible du polluant. En effet, l'équilibre est atteint au bout de 540 mn pour

la concentration initiale C_0 de 5 mg/l, cependant pour la concentration initiale C_0 de 2 mg/l celui-ci est atteint pendant 300 mn environ.

L'évolution de la quantité de Cr^{+6} adsorbé à l'équilibre en fonction de sa concentration initiale est représentée sur la figure (17). L'examen de la courbe obtenue montre une augmentation importante de la quantité adsorbée en fonction de C_0 pour des valeurs de celle ci inférieure à 15 mg/l. Au delà de cette concentration la capacité d'adsorption du polluant augmente faiblement. Le même comportement a été observé par A.LZOUBOULIS et coll [68] lors d'une étude sur l'élimination du chrome hexavalent en solution par la pyrite pure. Par ailleurs, K.K.PANDAY et coll [18] ayant étudié l'adsorption du même polluant sur les cendres ont montré que la quantité de chrome (+VI) éliminé augmente lorsque la concentration de ce substrat croît.

Une estimation de la capacité ultime (ou maximum) d'adsorption peut être rapidement obtenue à la saturation à partir de la courbe donnant la variation initiale C_0 . La présente étude a conduit à une valeur de 9.2 mg/g .

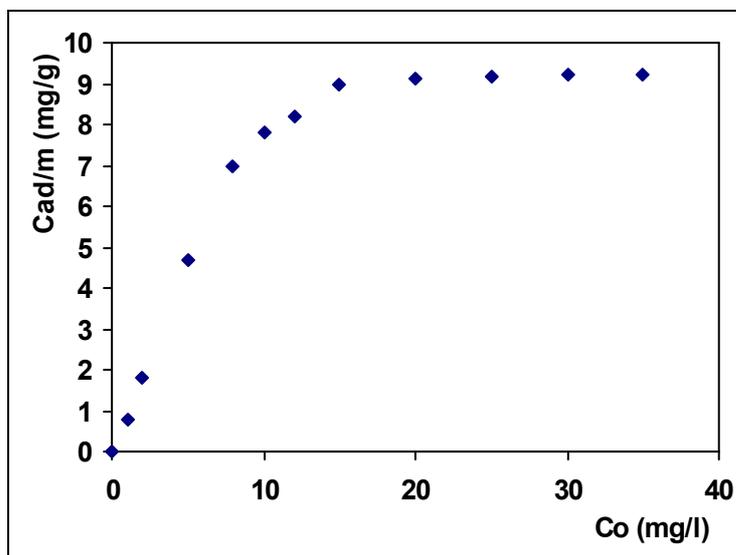


Fig.17: Variation de la quantité de Cr^{6+} adsorbée en fonction de sa concentration initiale CHRB ($\Phi \leq 0,25mm$, $m = 1g$), $pH = 2$, $t.agit = 540 mn$.

III-3-3 Influence du pH sur l'adsorption

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du chrome (+VI) sur le charbon du bois nous avons opéré avec des solutions de chrome (+VI) de mêmes concentrations ($C_0 = 5 mg/l$) à des valeurs de pH initiales 2, 2.5 et 3 chaque solution est mise en contact avec une masse de charbon ($m = 1g/l$) et soumis à l'agitation pendant 540 mn puis filtrée avant que le dosage de Cr^{6+} par spectrophotomètre à filtre soit effectué.

Au cours de l'adsorption le pH peut être régulé par addition progressive de solutions HCl (0.01 N) ou NaOH (0.01 N).

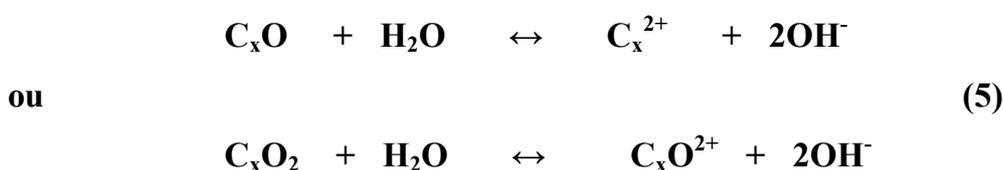
Les résultats du tableau (02) représentent la quantité du Cr^{6+} adsorbée à l'équilibre.

L'influence du pH se traduit notamment par une meilleure adsorption pour $pH = 2$.

V (ml)	500		
t (mn)	540		
m (g)	1		
C _o (mg/l)	5		
PH	2	2.5	3
Cads (mg/l)	3.19	1.7	0.9

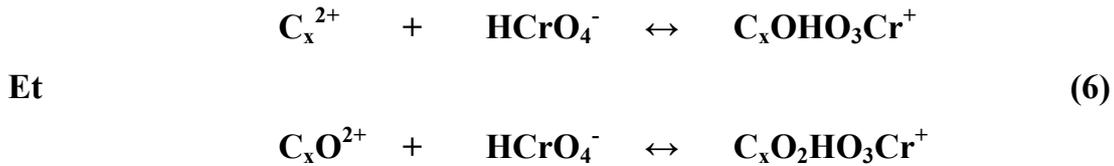
Tableau n°07: Valeurs des paramètres exprimant l'influence du pH sur l'adsorption du Cr⁶⁺

Des résultats ont été observés par HUANG et WU [66] lors d'une étude concernant l'adsorption du Cr⁺⁶ sur un coke calciné. De même K.K.PANDAY et coll [18] ayant étudié l'élimination du chrome hexavalent sur les cendres ont montré qu'une meilleure élimination est favorisée en milieu acide (pH = 2). M.AJMAL et coll [16] ont signalé qu'une élimination à 100% de ce polluant des rejets d'une industrie de galvanoplastie par des sciures de bois traitées par le phosphate a été obtenue à des valeurs de pH inférieures ou égales à 2. Par ailleurs D.C.SHRMA et coll [10] ont montré que le procédé d'élimination de Cr⁺⁶ par la sphaigne de mousse de la tourbe dépend essentiellement du pH et que l'optimum est obtenu à des pH compris entre 1,5 et 3. Selon FRUMKIN [71] les groupements de surface C_xO, C_xO₂ formés lors de l'activation de la matière première du charbon subissent à pH acide les transformations suivantes :

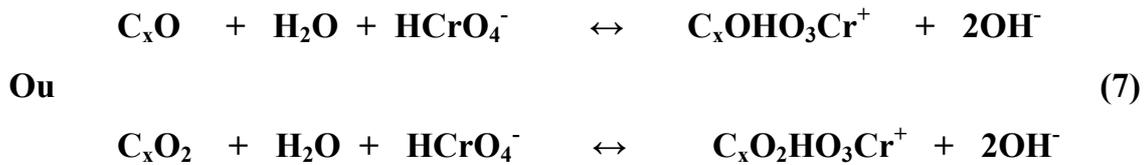


En milieu acide le chrome hexavalent existe sous la forme d'anions HCrO⁴⁻ [72].

Le processus d'adsorption peut alors se dérouler suivant les équations :



Ou en combinant (1) et (2) selon :



Ces équations montrent que pour une mole de chrome adsorbée il se produit deux moles d'ion hydroxyde (OH).

L'ajout d'une solution acide au milieu réactionnel permet de neutraliser les ions hydroxydes et par conséquent aboutir au déplacement d'équilibre de l'équation (7) dans le sens favorisant l'adsorption du chrome (+VI). Ceux ci confirment les résultats obtenus précédemment en ce qui concerne l'influence du pH.

III-3-4 Influence du traitement du charbon sur l'adsorption

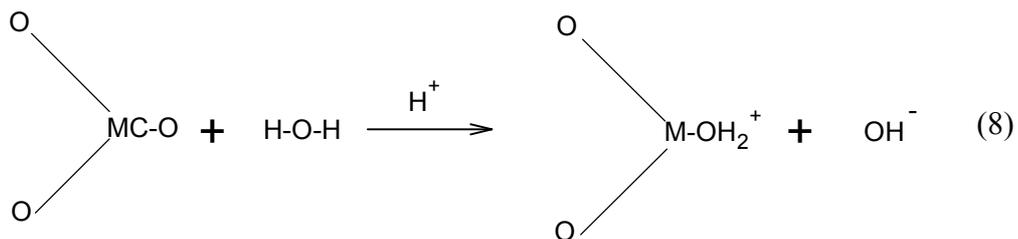
III-3-4-1 Effet du lavage du charbon

Les échantillons de charbon utilisés ont été lavés soit à l'eau distillée (CHRE), soit à la soude 1N (CHRS) ou à l'acide chlorhydrique HCl 1N (CHRA) conformément au mode opératoire (II-2-a) puis testés dans l'adsorption du Cr^{+6} . Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau:

V(ml)	500			
t (mn)	540			
m (g)	1			
C _o (mg/l)	5			
CHR	S	B	E	A
Cads (mg/l)	3.6	3.16	2.5	0.9
% adsorbé	94	63.2	50	18

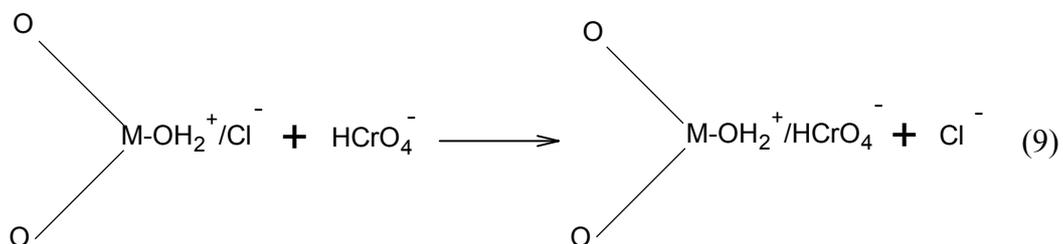
Tableau N°08: Valeurs des paramètres exprimant l'influence du lavage de charbon sur l'adsorption du Cr⁺⁶.

Selon AHMADI.M [73] le phénomène qui se produit à l'interface solide-liquide en se basant sur l'hydrocomplexe qui se forme à la suite de la dissociation acide-base est expliqué par la réaction suivante :



(M = Ca, Al, Si ...)

Le milieu étant acidifié par HCl, l'interface doit s'associer aux ions Cl⁻ et l'échange suivant aura lieu :



Les charbons : CHRB, CHRE, CHRS dans l'eau distillée accroissent le pH et la conductivité du milieu, ce qui correspond à un relargage des substances basiques et d'ions métalliques. En plus, les résultats

expérimentaux rapportés dans les figures (12.b et 12.d chapitre II) montrent que les groupements des fonctions de surface G:I et G:IV sont détruits au cours de lavage du charbon avec NaOH 1N, le groupement G:II est pratiquement nul (0,08 méq/g) tandis que le groupement G:III est important (0,52 méq/g). Ces résultats laissent prévoir une participation importante des éléments métalliques relargués par le charbon dans le phénomène d'adsorption conformément aux réactions (8) et (9). Par ailleurs, le groupement G:I des fonctions de surface (acides carboxyliques) du charbon lavé à l'acide HCl 1N est très important (0,40 méq/g) par rapport à celui du charbon lavé à l'eau distillée (0,19 méq/g), alors que les groupements G:II et G:III ont diminué. Cet échantillon présente une adsorption du chrome plus faible par rapport à d'autres échantillons (CHRB, CHRE et CHRS). Ceci permet de supposer que la quantité de Cr^{+6} adsorbée par le charbon CHRA correspond seulement à la quantité mise en réaction avec les groupements des fonctions de surface G:I, G:II et G:III, (adsorption chimique) puisque les ions métalliques de surface de CHRA sont absents au cours de ce processus.

III-3-4-2 Influence du traitement thermique du charbon

Des essais d'adsorption sont effectués sur un charbon ($\Phi \leq 0,25\text{mm}$) traité à température 600°C pendant deux heures, les résultats sont rapportés dans le tableau suivant :

V (ml)	500
t (mn)	540
m (g)	1
C_0 (mg/l)	5
T ($^{\circ}\text{C}$)	600
Cads (mg/l)	3.14
% adsorbé	63.4

Tableau n°09 : Valeurs des quantités de chrome (+VI) adsorbées à l'équilibre par charbon du bois traité thermiquement.

Lorsque le charbon subit un traitement à température élevées ($T > 300^{\circ}\text{C}$) les groupements des fonctions de surface G:I et G:II disparaissent totalement ce qui peut être dû à la décomposition de ces fonctions acides du charbon.

Par ailleurs, l'apparition de groupement de fonction de surface (G:IV) qui est pratiquement nul dans tous les types de charbon utilisés précédemment a été observé (voir tableau n°05). En résulte que le pH et la conductivité de l'eau distillée augmente lors de son contact avec du charbon traité à 600°C , ce qui contribue à un relargage important des éléments basiques et métallique. Cette aptitude à relarguer de telles substances lui confère un caractère plus basique et une surface plus riche en oxydes métalliques. Ces derniers participent à l'adsorption et par conséquent, augmentent la capacité maximale d'adsorption.

Même chose pour les charbon : CHRB, CHRE et CHRS, le mécanisme d'adsorption du Cr^{+6} sur charbon traité à 600°C peut être expliqué par les équations (7) et (9).

III-3-5 Détermination de la capacité maximale de l'adsorption

ISOTHERME DE LANGMUIR

L'isotherme de LANGMUIR est représentée par STUM et MORGAN [34].

$$1/\Gamma = 1/\Gamma^{\infty} + 1/K.\Gamma^{\infty}.C_r \quad (1)$$

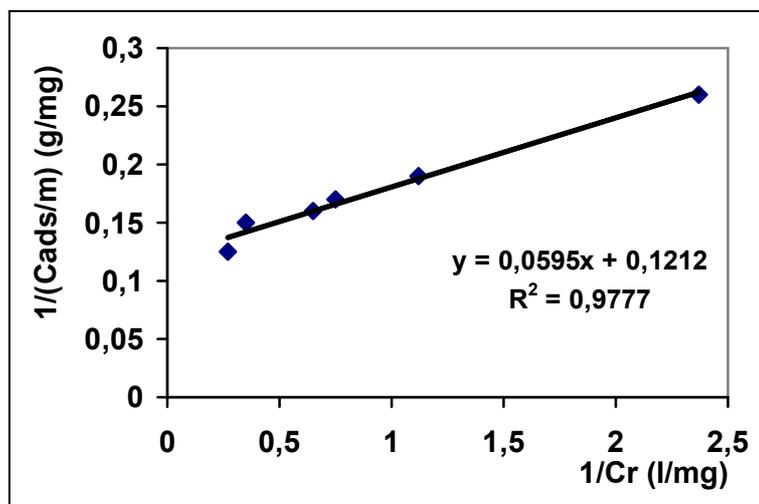


Fig.18 : Représentation de l'équation de Langmuir en coordonnées inverses

CHRB $\Phi \leq 0,25\text{mm}$, $\text{pH} = 2$, $T=18^\circ\text{C}$.

Si l'on porte $1/\Gamma$ en fonction de $1/C_r$, on obtient une droite de pente $1/K$. Γ^∞ et l'ordonnée à l'origine $1/\Gamma^\infty$. Les valeurs de la capacité ultime d'adsorption et la constante d'équilibre sont : $\Gamma^\infty=8.26\text{mg.g}^{-1}$ et $K = 2,03 \text{ l.mg}^{-1}$.

RELATION EMPIRIQUE DE FREUNDLICH

La relation empirique de Freundlich est très utilisée par les traités d'eau, elle se représente sous la forme linéaire suivante :

$$\ln (C_{ad}/m) = \ln K' + (1/n) \ln C_r \quad (2)$$

Les paramètres suivants sont déterminés en représentant $\ln (C_{ad}/m)$ en fonction de $\ln C_r$ (figure 19) :

- la pente de la droite ($1/n$), $n = 3,45$
- la valeur de la constante $K' = 5,4$

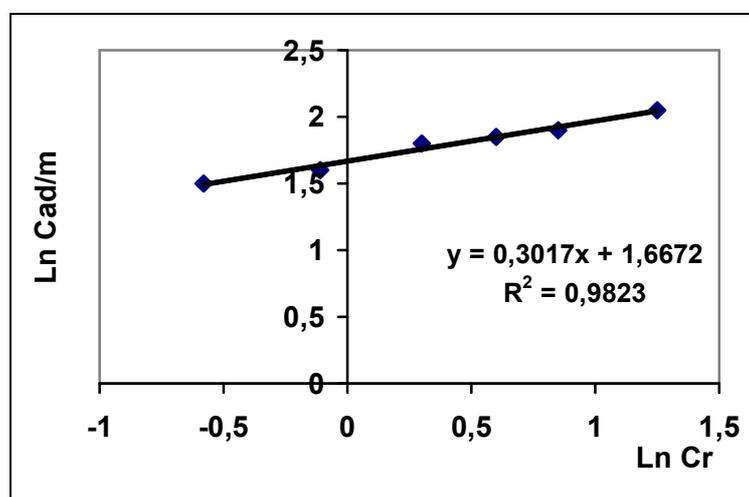


Fig.19: Représentation de l'équation de Freundlich

CHRB $\Phi \leq 0,25\text{mm}$, $C_o = 5 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 2$, $T=18^\circ\text{C}$.

	Langmuir	Freundlich
$\Gamma^{\infty} \text{ mg.g}^{-1}$	8.26	-
K ou K'	2.03	5.29
n	-	3.31

Tableau n°10: Paramètres d'adsorption évalués selon Langmuir et Freundlich.

III-4 Conclusion

Les essais d'adsorption réalisés en réacteur discontinu ont montré que le charbon de bois peut être utilisé pour l'adsorption du chrome (+VI) en milieu aqueux à pH acide (pH = 2).

Le rendement d'élimination augmente avec la masse du charbon utilisée et la concentration initiale du soluté la plus faible. Ce rendement se trouve également amélioré lorsque le matériau subit un lavage à la soude 1N ou un traitement thermique à température 600°C.

L'équilibre d'adsorption peut être décrit convenablement par les isothermes de LANGMUIR ou de FRENDLICH.

Chapitre IV

Adsorption du cadmium par charbon du bois

IV-1 Introduction

Le cadmium est un métal lourd présent dans la nature principalement dans les minerais de zinc mais rarement sous forme de minéral pur, c'est un sous-produit du traitement métallurgique du zinc. Il sert notamment à fabriquer des pigments et des stabilisateurs pour matières plastiques, des produits anticorrosion pour le travail du métal ainsi que des piles. La pollution par le cadmium ne cesse de s'aggraver en raison de l'industrie métallurgique et des usines d'incinération d'ordures ménagères, La valeur de directive d'eau potable recommandée par l'organisation mondiale de la santé (OMS) et l'association américaine de travaux d'eau (AWWA) est 0,005 mg Cd/l.

La haute toxicité du cadmium a été objectivée pour la première fois au Japon en 1955 (maladie d'Itai-Itai). Une mine déversait ses eaux usées, polluées par le cadmium, dans un fleuve servant à l'irrigation des rivières. Les consommateurs de riz pollué se mirent à souffrir de déficiences immunitaires, d'atteintes rénales, d'apathie, de douleurs dans les membres et de déformations du squelette. De nombreux décès survinrent.

Cadmium et ces composés :

Composés: oxyde de cadmium, carbonate de cadmium, sulfate de cadmium, chlorure de cadmium, sulfure de cadmium.

Utilisations: ce métal est utilisé dans plaquage par galvanoplastie dans la soudure sur aluminium comme constituant des alliages facilement fusibles, comme désoxydant dans le plaquage au nickel, la gravure dans les batteries cadmium-nickel et dans les barres de contrôle des réacteurs. Certains composés du cadmium sont utilisés dans les écrans de télévision comme colorants dans les glaçures et émaux dans la teinture et l'impression et dans la fabrication des semi-conducteurs et des redresseurs [74].

IV-2 Matériels et méthodes

IV-2-1 Matériaux adsorbant et produits

Le matériau adsorbant utilisé est le même que celui utilisé précédemment (cf. chap. III).

Le cadmium est utilisé sous forme de sel de sulfate ($\text{CdSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) en solution dans l'eau distillée avec des concentrations variables.

Le pH approprié est obtenu en additionnant à des solutions contenant le polluant à étudier des solutions HCl 0.1 N ou NaOH 0.1 N.

IV-2-2 Etude de l'adsorption en réacteur discontinu

Mode opératoire

La cinétique d'adsorption du cadmium en mode statique est réalisée conformément au mode opératoire (Chap. III-2-2). La concentration résiduelle est déterminée par la même méthode (spectrophotomètre à filtre).

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV-3 Etude d'adsorption du Cd^{+2} en mode statique

Les ions de cadmium peuvent être oxydés puis précipités selon le pH de la solution ils ont peu de tendance d'hydrolyser à $\text{pH} < 8$ mais à $\text{pH} > 11$ tous les ions de cadmium existent en tant que hydroxo-complexe et pour cette raison les essais d'adsorption du Cd^{+2} en réacteur discontinu est réalisés dans la zone loin de précipitation en utilisant un charbon du bois brut ou ayant subit des traitements différents. Au cours de ces essais l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur la cinétique d'adsorption a été suivie.

IV-3-1 Effet du temps de contact et de la masse du charbon sur l'adsorption

La figure (20) illustre la variation de la quantité de Cd^{+2} adsorbée sur charbon de bois en fonction du temps ainsi que l'influence de la masse du charbon sur la cinétique. Les résultats obtenus montrent que la quantité de Cd^{+2} éliminée croît en fonction du temps pour atteindre l'équilibre au bout de 240 mn.

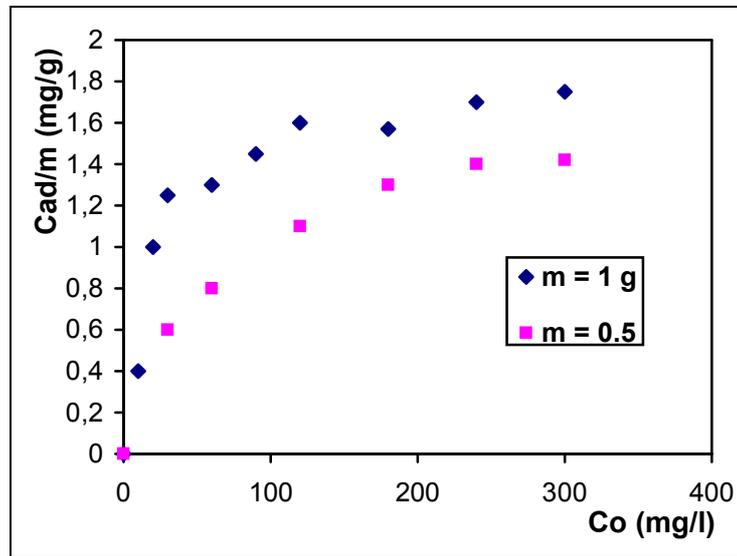
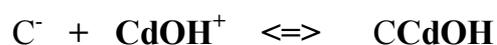
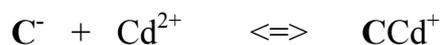


Fig.20: Effet de la masse du charbon sur l'adsorption du Cd^{2+}
 CHR ($\Phi \leq 0,25mm$), $Co = 2mg/l$, $pH = 6$.

Il a été constaté que l'adsorption du polluant est plus rapide et importante dans la première heure de contact avec le charbon, puis devient plus lente par la suite jusqu'à l'équilibre. En effet, 47.5% du Cd^{2+} soit 0.9 mg /g est adsorbé pendant 60 mn et 65% (1.3 mg/g) à l'équilibre le temps $t = 240$ mn est considéré comme le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption dans ces conditions. Ce temps est indépendant de la masse du charbon employée.

L'emploi d'une dose importante de charbon entraîne une amélioration du rendement d'élimination de ce polluant. En effet, lorsque la masse du charbon passe de 0,5 à 1g/l le taux d'élimination passe de 65% (1.3 mg/l) à 85% (1.8 mg/l).

L'utilisation d'une dose importante du charbon augmente les sites disponibles pour l'adsorption et par conséquent permet les forces d'attraction entre la surface du charbon chargée négativement [75] et les ions Cd^{2+} . Le mécanisme de cette adsorption peut être expliqué de la façon suivante :



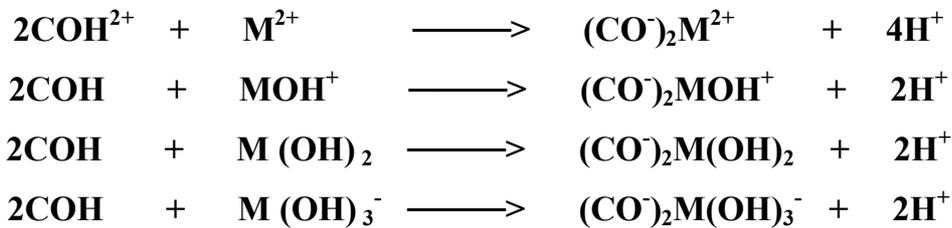
Les ions cadmium se trouvent sous forme de Cd^{2+} ou $Cd(OH)^+$ peuvent participer à une adsorption physique selon les réactions suivantes :



C^- : étant un site actif de charge négative.

Lors d'une adsorption du cuivre (+II) sur charbon actif F400, CORAPCIOGLU et HUANG [75] ont montré que les groupements hydroxyliques de la surface du charbon peuvent influencer l'adsorption de ce métal sur ce matériau.

Les sites existant à la surface de charbon sous forme $-C(OH)_2$ et $-COH$ contribuent à des réactions d'adsorption du Cu^{+2} avec ces fonctions. Le même phénomène peut être transposé au cas du Cd^{+2} , par conséquent les groupements des fonctions de surface du charbon brut (GI, GII et GIII) déterminés au chapitre II peuvent participer aux réactions d'adsorption avec cet élément selon les réaction suivantes :



$M = Cd$

Les fonctions de surface peuvent alors participer à une adsorption chimique des ions du cadmium. GARTEN et WEISS [49] ont mis en évidence l'aptitude du charbon à distribuer les protons des groupements carboxyliques de surface par des cations en milieu aqueux. Un tel phénomène d'échange ionique sera responsable d'une certaine sélectivité d'adsorption de la surface du charbon pour les ions métalliques en solution.

IV-3-2 Effet de la concentration du Cd^{+2} sur l'adsorption

L'influence de la concentration initiale du Cd^{2+} sur l'adsorption de ce polluant par le charbon de bois a été étudié en utilisant deux concentrations différentes : 5 mg/l et 10 mg/l. les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (21).

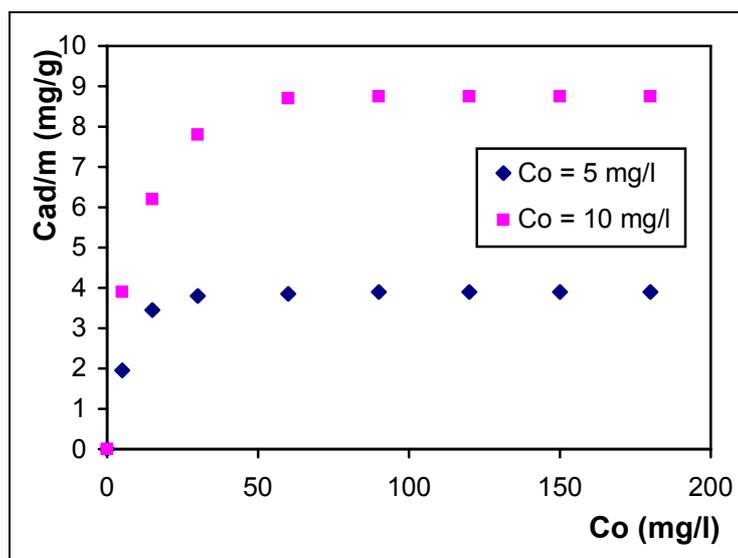


Fig.21: Cinétique d'adsorption du Cd^{2+} sur CHRb ($\Phi \leq 0,25mm$), $pH = 6$.

Les courbes représentées dans la figure ci-dessus montrent que la capacité d'adsorption est très importante pour la concentration $C_0 = 10$ mg/l soit 8.75 mg/g. Ce taux n'est que de 87.5%, soit 3.9 mg/g pour la concentration $C_0 = 5$ mg/l.

De même la variation de la concentration initiale de cadmium (+II) sur l'adsorption de ce polluant a été mise en évidence, en réalisant des essais d'adsorption en statique sur différentes concentrations (de 10 à 80 mg/l).

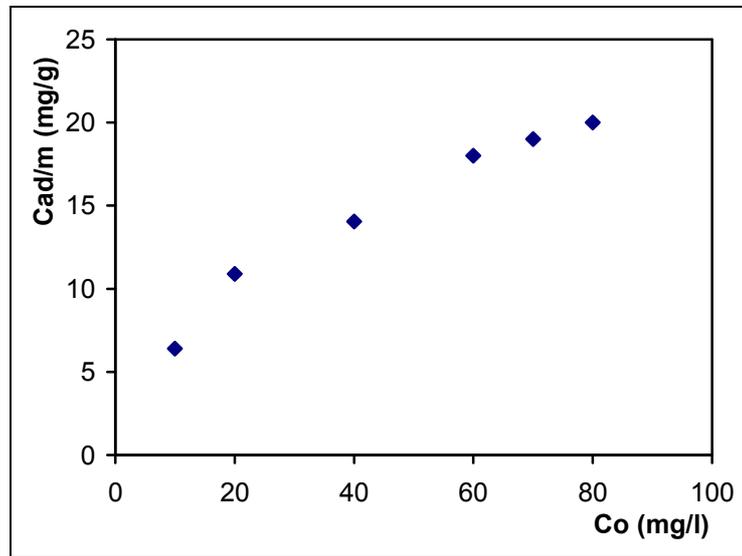


Fig.22: Effet de concentration initial sur d'adsorption du Cd^{2+} par
 CHR ($\Phi \leq 0,25mm$, $m=1g$), $pH = 6$.

A.K.Singh et coll.[17] ayant étudié l'adsorption du Zn^{+2} dans l'eau par adsorption sur l'argile de porcelaine ont montré également que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption n'est pas influencé par la concentration initiale de polluant utilisée.

IV-3-3 Influence du pH sur l'élimination du cadmium

L'étude préliminaire menée sur le charbon de bois (chap. II) a montré que dans l'eau ce matériau entraîne une augmentation du pH avec l'agitation en mode statique. Cette évolution du pH peut fortement influencer l'adsorption du Cd^{+2} sur ce matériau.

L'influence du pH sur l'adsorption du Cd^{+2} sur charbon de bois a été étudiée avec des solutions à $pH = 4, 5$ et 6 sous les conditions: masse et granulométrie d'adsorbant ($m = 1g$ et $\Phi \leq 0,25mm$) et même concentration du polluant ($C_0 = 2 g/l$). les résultats sont illustrés sur le tableau n° 01 :

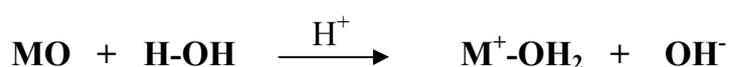
V (ml)	500
t (mn)	180
m (g)	1

C_o (mg/l)	2		
pH	4	5	6
Cads (mg/l)	1.3	1.55	1.7
% d'élimination	65	77.5	85

Tableau n°11 : Valeurs des paramètres exprimant l'influence de pH sur l'adsorption de Cd²⁺.

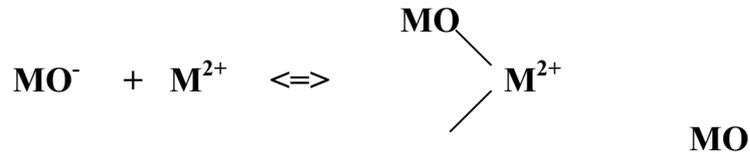
Le rendement d'élimination du Cadmium en phase aqueuse par adsorption sur charbon de bois dépend de pH₀ de la solution. Ainsi les résultats rapportés sur le tableau ci dessus montrent que le maximum d'adsorption a été observé à pH = 6 avec le taux d'élimination 85%.

Cette variation de la capacité d'adsorption de ce métal sur charbon de bois brut en fonction de pH₀ de la solution peut être expliquée par la surface du charbon qui change de comportement avec le pH de la solution : En milieu acide les oxydes de surface du matériau (hydrocomplexe) deviennent chargés positivement provoquant des forces de répulsions entre les ions de cadmium et la surface du matériau. Lors d'une étude menée sur l'adsorption des ions Zn⁺⁺ sur le kaolin, A.K.Singh et coll[17] ont montré qu'en milieu acide la surface des oxydes de ce matériau devient chargée positivement selon l'équation suivante :



Selon ces auteurs l'état de la surface formée ne favorise pas l'adsorption des ions cuivreux. Cependant, en milieu neutre ou alcalin la surface des oxydes de ce matériau devient chargée négativement et par conséquent favorise l'adsorption de cet ion. Le même phénomène peut avoir lieu avec les ions du cadmium et la surface du charbon chargée plus négativement ce qui favorise des forces électrostatique entre le matériau et les ions en solution, dans ce cas l'hydrocomplexe de la surface du charbon peut participer alors à une adsorption physique de ces métaux selon les réactions suivantes :





Avec: M = Cd

La mise d'une masse du charbon de bois brut dans l'eau entraîne un relarguage de substances de nature basiques (augmentation du pH) et métalliques (cf. Chap. II). Cette aptitude du charbon à relarguer ces substances influence l'adsorption. En effet, les entités basiques relarguées sous forme d'ions OH^- , CO_3^- , HCO_3^- ... peuvent former des floes avec les ions métalliques aussi relargués en même temps par le même matériau. Ces floes peuvent alors participer à une adsorption physique ou chimique des ions de cadmium.

IV-3-4 Effet du traitement préalable du charbon sur l'adsorption

a) Lavage du charbon:

Les figures ci-dessous illustrent les résultats des essais de la cinétique d'adsorption réalisés sur les échantillons de charbon brut ou ayant subit des différents lavages.

V(ml)	500			
t (mn)	180			
m (g)	1			
C ₀ (mg/l)	2			
CHR	S	B	E	A
Cads (mg/l)	1.52	1.3	1.28	0.51
% adsorbé	76	65	64	25.5

Tableau n°12: Valeurs des paramètres exprimant l'influence de lavage du charbon sur l'adsorption du Cd^{+2} .

Ces résultats montrent qu'un lavage du charbon à la soude 1N améliore la capacité de rétention du Cadmium à l'équilibre. En revanche le lavage

à l'acide chlorhydrique 1N défavorise l'adsorption de ce polluant. Les capacités d'adsorption de ces polluants sur ces échantillons de charbon peuvent être classées de la façon suivante:

$$\Gamma_{\text{CHRS}} > \Gamma_{\text{CHRB}} > \Gamma_{\text{CHRE}} > \Gamma_{\text{CHRA}}$$

$\Gamma = \text{Cads/m}$, m : masse du charbon utilisée

La variation de la capacité d'adsorption constatée à l'équilibre selon la nature des échantillons de charbon peut être expliquée par l'état ionique de la surface du matériau en milieu aqueux (hydrocomplexe). Ainsi la mise de la masse du charbon qui a subit un lavage avec NaOH 1N acquière une surface plus basique et négative par rapport aux échantillons du charbon brut ou lavé à l'eau distillé. Toutefois, l'étude préliminaire du matériau adsorbant a montrée que celui-ci, lavé à l'acide chlorhydrique HCl 1N en contact avec l'eau distillée ne modifie pas le pH du milieu u cours de l'agitation en fonction du temps. Ce qui est dû à la neutralisation des sites basiques. Les quantités de Cd^{+2} adsorbée par différents échantillons du charbon (CHRS, CHRB, CHRE, CHRA) dépendent donc particulièrement de l'état de surface du matériau. Celles-ci sont d'autant plus importantes que la surface du matériau est plus basique ou chargée négativement.

b) Traitement thermique du charbon:

Afin d'évaluer l'influence du traitement thermique du charbon sur l'adsorption des ions de cadmium sur ce matériau, des essais de cinétique d'adsorption sont réalisés avec des échantillons du charbon traité à température 600°C. Les résultats sont représentés dans le tableau suivant:

V (ml)	500
t (mn)	180
m (g)	1
C _o (mg/l)	2
T (°C)	600

Γ^∞ (mg /g)	2.50
% adsorbé	87.5

Tableau n°13: Valeurs des paramètres exprimant l'influence de traitement du charbon sur l'adsorption du Cd^{+2} .

Ces résultats montrent nettement qu'un chauffage du matériau brut à 600°C engendre une amélioration de sa capacité d'adsorption. Le même comportement a été observé lors de notre précédente étude portant sur l'élimination du chrome (+VI) sur le même matériau. Comme il a été déjà signalé au paravent, la rétention de ces polluants sur charbon de bois est d'autant plus importante que la surface du matériau est plus basique ou chargée négativement. Ce phénomène peut être aussi attribué au traitement thermique. En effet le traitement du charbon de bois à 600°C entraîne la disparition totale des groupements acides de surface (I, II et III) (Chap. II) et sa mise en suspension dans l'eau entraîne une élévation du pH et de la conductivité du milieu. Cette évolution due au relargage important des substances basiques et métalliques dans le milieu aqueux est susceptible de jouer un rôle important dans l'adsorption de ce polluant.

IV-4 Evaluation de la capacité maximum d'adsorption

La capacité ultime d'adsorption et les constantes thermodynamiques d'équilibre caractérisant le couple adsorbant/adsorbât ont été déterminées en utilisant l'équation de Langmuir et Freundlich. Les isothermes d'adsorption du Cd^{2+} sur charbon du bois brut à la température $T = 20 \pm 1^\circ C$ sont représentées sur les figures suivantes :

ISOTHERME DE LANGMUIR

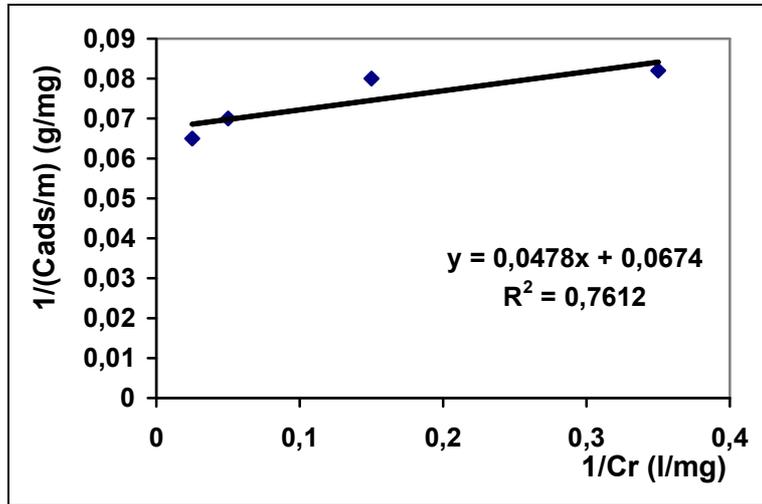


Fig.23 : Représentation de l'équation de Langmuir en coordonnées inverses
 CHR B $\Phi \leq 0,25\text{mm}$, $\text{pH} = 6$.

ISOTHERME DE FREUNDLICH

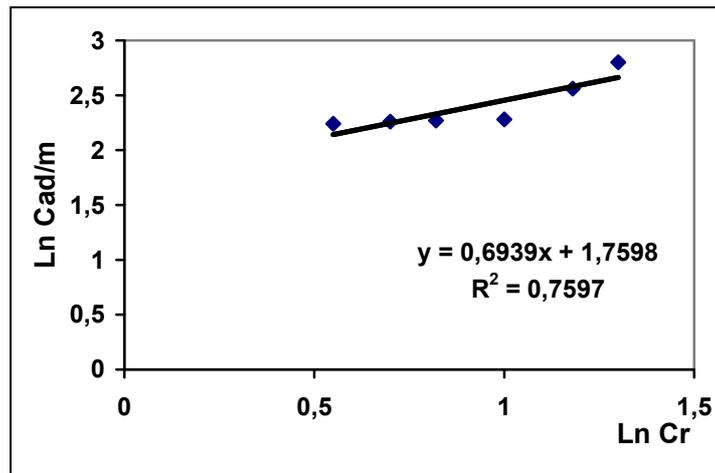


Fig.24 : Représentation de l'équation de Freundlich.

CHR B $\Phi \leq 0,25\text{mm}$, $\text{pH} = 6$.

Les résultats de la capacité ultime d'adsorption (Γ^{∞}), ainsi que les constantes d'équilibres obtenus en utilisant les relations de LANGMUIR et FREUNDLICH sont groupées dans le tableau suivant:

	Langmuir	Freundlich
$\Gamma^\infty \text{ mg.g}^{-1}$	14.92	-
K ou K'	1.40	5.80
n	-	1.44

Tableau n°14 : Paramètres d'adsorption évalués selon Langmuir et Freundlich.

Ces résultats permettent de comparer les valeurs de la capacité ultime d'adsorption (Γ^∞), obtenues par les équations : Langmuir et Freundlich. La comparaison des résultats de Γ^∞ évaluées selon ces différents modèles montre que l'isotherme d'adsorption du Cd^{+2} sur charbon de bois peut être décrit par le modèle de Langmuir basé sur l'adsorption en monocouche.

IV-5 Conclusion

Cette étude a montrée que le procédé d'élimination du cadmium par adsorption sur le charbon du bois de Pin d'Alep peut être envisageable.

Le rendement d'élimination augmente avec la masse du charbon utilisée, la concentration initiale du polluant.

L'influence du pH sur la capacité d'adsorption a montré que celle-ci augmente avec la valeur du pH la plus élevée, le maximum d'adsorption est observé à $\text{pH} = 6$.

L'efficacité d'élimination de ces polluants sur le charbon de bois se trouve améliorée lorsque le matériau subit un lavage à la soude 1N ou un traitement thermique ($T = 600^\circ\text{C}$).

Les isothermes d'adsorption de LANGMUIR et FRENDLICH peut être utilisées pour décrire l'équilibre d'adsorption de ces métaux sur charbon de bois.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail avait pour objet l'étude de l'élimination des polluants métalliques (Chrome et Cadmium) en solution aqueuse par adsorption sur un charbon du bois. Cette étude a permis de montrer que ce type de matériau peut être utilisé pour l'élimination de ces éléments métalliques des eaux destinées à l'alimentation humaine et éventuellement pour traiter des rejets industriels de faible débit.

L'étude préliminaire réalisée sur le charbon de bois de Pin d'Alep a montré qu'une quantité en suspension de celui-ci en contact avec l'eau distillée entraîne des modifications importantes du pH et de la conductivité électrique du milieu, cela est dues aux relargage des substances basiques et métalliques par ce matériau. Ces modifications dépendent à la fois de la masse du charbon et du traitement chimique ou thermique du matériau. Ceci peut fortement influencer les interactions physico-chimiques entre les molécules des solutés et le matériau adsorbant, ce qui modifie les paramètres d'équilibre d'adsorption.

L'étude cinétique de l'adsorption des polluants métalliques montre que celle-ci se produit en deux phases:

- Une adsorption rapide qui se fait dans la première heure de contact avec le charbon.
- Une adsorption lente ou l'élimination des polluants est moins importante.

La capacité d'adsorption de ces polluants sur charbon du bois augmente avec la masse du matériau et diminue avec la diminution de la concentration. Cette capacité se trouve également améliorée lorsque le charbon subit un lavage à la soude 1N ou un traitement thermique à températures égale à 600°C.

Il faut signaler que l'adsorption est fortement influencée par l'acidité du milieu. Une meilleure adsorption du chrome (+VI) est observée à des valeurs de pH = 2. Cependant, pour le cadmium, le rendement maximal d'élimination est obtenu à pH = 6.

L'établissement des isothermes d'adsorption pour l'évaluation de la capacité maximale d'adsorption a montré que les isothermes de type LANGMIUR ou de FRENDLICH peuvent être appliqués pour mieux décrire l'équilibre de processus d'adsorption.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail permet de conclure que le charbon du bois de pin d'Alep peut être utilisé pour l'élimination des polluants minéraux des eaux potables et éventuellement d'effluents industriels, avec des coûts d'investissement modérés.

Bibliographie

- [1] RIVETP, L'eau, L'industrie, les nuisances, 130, 31-32 (1989).
- [2] **IGNACIOGAROTE J., MANUEL BAO. PABLO CASTRO and MANUEL J.BAO., "Treatment of tannery effluents by a two step coagulation/floculation process". Wat.Res, 29, 11, 2605-2608 (1995).**
- [3] **MNUEL PEREZ-CANDELA, JOSE M. MEZ and ROZA TORREGROSA-MACINA. "Chromium (VI) Removal with activated Carbon". Wat.Res, 29, 9, 2174-2180 (1995).**
- [4] **MAZET M., DUSART O.,ROGER M and DUSSOUBS-MARMIER D. "Elimination des colorants de l'industrie textile par des sciures de bois". Revue des sciences de l'eau, 3, 129-149 (1990).**
- [5] **MARGAREDA ALVES M., GONZALEZ BECA C.G., GUEDES DE CARVALHO R.J.MGASDTANNEIRA., SOLPERREIRA M.C and VASCONCELOS L.A.T. « polishing by Pinus Sylvestris Bark ». Wat.res, 27, 8, 1333-1338 (1993).**
- [6] **DAVISON W and SEED G. "The Kinetics of the oxydation of ferrous iron in synthetic and naturel water". Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 67-79 (1983).**
- [7] **SHENG H. LIN and CHI M.LIN. "Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical Coagulation". Wat Res, 27, 12, 1743-1748 (1993).**
- [8] **MEMEROW N.L "Liquid waste of industry. Theories, Practis of treatment". Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Mass., 145 (1971).**
- [9] **PETER E.HOLM., SJUR ANDERSEN and THOMAS H.CHRISTENSEN "Speciation of Dissolved Cadmium: Interpretation of dialysis, ion extchange and computer, (geochim) methodes". Wat.Res, 29, 3, 803-809 (1995).**
- [10] **SCHRMA D.C and FORSTER C.F. "Removal of hexavalent chromium**

- using Sphagnum moss peat”. *Wat.Res*, 27, 7, 1210-1208 (1993).
- [11] **BATLEY G.E.** CRC Press, Boca Raton, USA 350P.
- [12] **PICHARD A., (INERIS).” Cadmium et ses dérivés”,** Version N°2-2.janvier 2004-N°00df249.
- [13] **COMBESCURE M., NIEZBORALA C., VAUR M.** « L'eau ultrapure obtention et Application », Février 2002.
- [14] **McKay,** « Peat and adsorbent/filtration medium for waste water treatment », *Water Servios*, N°6, 357-359 (1980).
- [15] **POOTS V.J.P., McKay G., HEALY J.J.** “The removal of acid dye from effluent using naturel adsorption”. *Wat.Res*, 10: 1067-1070 (1976).
- [16] **MOHAMED AJMAL, RAFAQAT KHAN RAO and BILQUISS ARA SIDDIQUL** “Studies of removal and recovery of Cr(VI) from Electroplating wastes”. *Wat.Res*, 30, 6, 1478-1482 (1996).
- [17] **A.K.SINGH, D p. SINGH and V.N. SINGH.** “Removal of Zn(II) from water by adsorption on China clay”. *Envirommental Technology Letters*, 9, 1153-1162 (1988).
- [18] **K.K Panday, GUR Parasad and V.N.Singh,** “Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption on fly Ash-wollastonite”. *J.Chem. Tec. Biotec*, 34A, 367-374 (1984).
- [19] **LEE, P.E** “Water and Sewage Works”, (9), 116-117 (1974).
- [20] **LOVETT, W.D, POLTORAK.R.L.,** *Water and sewage works*, (8), 74-75 (1974).
- [21] **Huang C.P et Wirth P.K.** *Environ.Eng.Div.* 108-1280 (1982).
- [22] **Souabi S.** Thèse de doctorat d'état. Université My Ismail. Meknès, Maroc (1994).
- [23] **FIESSINGER F.,** *Nuisance et Environnement*, 79, 31, 37 (1979).
- [24] **Prevost M. raymond des jardins, pierre la France,** *Sciences et techniques de l'eau*, 24, 4, 311-319 (1991).
- [25] **MARTIN R.G., ALBAHRANI.K.S.** « Adsorption studies using gas-liquide chromatography-III : Experimental factors influencing

adsorption”. Wat.Res, 12 (1972).

[26] PEEL R.G BENEDEK A. ”Dual rate kinetic model of fixed bed adsorber”,J.Env.Eng.Div 106, EEA, 727-813(1980).

[27] CRINE M., DEGEE A et PIRARD J P., »traitement des eaux usées par adsorption sue charbon actif » Avril 1976-N°389.

[28] BRENER et RICHARD.Y., La tribune de Cebedau, Dec, N°421 (1978).

[29] DELAAT.J, DOREE. M, MALLE VIALLE. “Removal of paranitrophenol, maleic end salicylic acids by granular activated Carbon”. Revue Française des sciences de l’eau, 3, 147-166 (1984).

[30] J.H.Davidson, P.H.McMurry, « Adsorption » ME 5115 Fall 2000.

[31] MANUEL PEREZ-CANDELA, JOSEM.MARTIN.MARTINEZE and ROSA TORREGRSA-MACIA « CHROMIUM(VI) REMOVAL WITH ACTIVATED CARBONS ». Wat.Res.Vol.29, N09, pp, 2174-2180, Jusuary, 1995.

[32] SOUABI S, Odile Dusart et michel mazet. « Etude de la co-adsorption de tensioactifs sur charbon actif dans l’eau ».J.Chimie physique, N°4, 559-568 (1987).

[33] Athkins P.W., Chimie physique2, Tec et doc, Lavoisier, Volume2, P1181 Paris (1989).

[34] STUM W and Morgan J.J., Aquatic chemistry, 2nd éd., Wiley-Interscience, new york (1981).

[35] J.Avom, J.Ketcha Mbadcam, M.R.L.Matip, P.Germain. “Adsorption isotherme de l’acide acétique par des charbons d’origine végétale” Vol.2, N°2, pp.1-7: Decembre,2001.

[36] DUSART.O “Surfactants as micropolluants in water: their competitive elimination by adsorption on to activated carbon” Env.tech, 11, 721-730 (1990).

[37] EIGUENDI Mohammad.S “Color removal from textile effluents by adsorption technique”.Wat.Res, 25, 3, 271-273 (1990).

- [38] SOUABI S, A. Yaakoubi et M.Mazet. *Revue des sciences de l'eau*, 7, 43-54 (1994).
- [39] CAPON.B. « L'élimination par le charbon actif A dorn Garonne ». 32, 36, 37 (1986).
- [40] SEMMENS M.J., NORGAARD G.E., HOHENSTEN G. et STAPLES AB.J.AM. *Wat.Works, Ass.* 78(5), 89-93 (1986).
- [41] ALBEN K.T et JACOBS I.S. *Carbon*, 24(2), 177-183 (1986).
- [42] Michael.D « Utilisation rationnelle du charbon de bois » Juillet 2003.
- [43] Mat Sc : Coal STRUCTURE <file:///A:/COAL%20STRUCTURE.HTM>
- [44] PAPIRER.F, Séminaire du GRUTTEE, Paris, Avril (1981).
- [45] LEMARCHAND.D »Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques en solution dans l'eau potable sur charbon actif ». Thèse de docteur Ingénieur, Rennes (1981).
- [46] BOEHM H.P., *Anger.Cem.*, 364-375 (1966).
- [47] MAZET.M, YAACOUBI A. et LAFRANCE P. *Wat.Res.*, 22 (10), 1321-1329 (1988).
- [48] DUSARTO, MAZET.M, SOUABIS et YAACOUBI.A, *Tribune de l'eau*, 3, 42, 539, 29-34 (1991).
- [49] GARTEN V.A, et WEISS D.E. *Res.Pure and Applied Chem.*7(6), 69-122 (1957).
- [50] GAID A. Thèse de Doctorat. Univ de Rennes, Serie B N° d'ordre 344, N° série 200 (1981).
- [51] FAUR-BRASQUET.C, METIVIER.Hand Le CLOIREC.P « Activated carbon cloths in wastewater.*Res.*2, 2002.
- [52] Puri B.R, "Treatment of water by granular activated carbon", SUFFET.L.H, et Mc Guire M.J. Eds.*Am.Chn.Soc.*, Washington (1983).
- [53] DUSART.O., Souabi S et MAZET M. *Env. Techn.* 11, 721-730 (1990).
- [54] DEGUIN, TSM, *L'Eau*, 85^{ième} année, N°4, 178-182 (1990).
- [55] SMITH.A, *Prcc.Roy.Soc.*, 1963, A12, 424.
- [56] OGAYA.I, *Biochem.Z*, 1926, (172), 249.

- [57] KRUYT.H.R, G.S. de KADT, *Kolloid Z.*, 1929, 47-49.
- [58] BOEHM H.P., *Advan Datal.*(16), 179 (1964).
- [59] GUYON., “Contribution à l’étude des fonctions chimiques de surface des carbones”, thèse, strasbourg, 1975.
- [60] FORNI.L, « Surface acidity of solid catalysts », Marcel Dekker Inc.N.Y. (1973).
- [61] ROBERT L. et HACINI O. Communication présentée au 4^{ème} congré international « chimie et protection de l’environnement », 20-23 septembre, Toulouse, France (1983).
- [62] SOUABI S. Thèse de doctorat Université de Poitiers, France (1988).
- [63] WALKER D.L, *J.Am.Scientist* (1982). (50), 259.
- [64] ABRAM J.C., *Chem.Ind.* 1969, 1557.
- [65] “Standard méthodes for the examination of water and waste water”, 13th ed., Amer.Pub.Health Assn, Washington, D.C. (1971).
- [66] HUANG.C and WU.M, “Chromium removal by carbon adsorption”. Vol 47, N°10, October 1975, 2437-1445.
- [67] MEARNS A.J., OSHIDA D.S., SHERWOOD M.J., “Chromium effect on coastal organisms”. *J Water Poll. Contr.Fed*, 1976, 48, 8, 1929-1939.
- [68] ZOUBOULIS A.I., KYDROS K.A and MATIS K.A., “Removal of hexavalent chromium anions from solution by pyrite fines”. *Pergamon, Wat.Res*, 29, 7, 1755-1760 (1995).
- [69] XIAOJING ZHOU, TAKASHI KORENAGA, TERUOTAKAHASHI, TOSIO MORIWAKE and SUMIOSHINODA, “A processus monitoring/controlling system for the treatment of waste water contaning chromium(VI)”, *Wat.Res*, 27, 6, 1049-1054 (1993).
- [70] CHARLOT.G, “Chimie analytique quantitative II” Méthodes sélectionnées d’analyses chimique des éléments”, 6^{èmes} ed, MASSON c^{ie}, 395 (1974).
- [71] FRUMKIN, A., « On the Adsorption of electrolytes on activated coal » *Kolloid Z. (Ger.)*, 51, 123 (1930).

- [72] Le CIOIREC P, Guirnon.C, Benbarka B and Martin G. Sciences de l'eau, N°5,259-279 (1986).**
- [73] AHMED S.M. "Studies of the dissociation of oxide surface at the liquid-solid interface.", Can, J. Chem. 44, 1663 (1966).**
- [74] Chemical Hazards of the work place, Proctore Hughes, dernière edition.**
- [75] LAAOUAN M, "Elimination des métaux lourds par adsorption sur charbon de bois en phase aqueuse", Univ MOULAY ISMAIL (1998).**